



Section de l'Ingénieur.

LAURENT NAUDIN

**FABRICATION** 

DES VERNIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS

G. MASSON

# FRANKLIN INSTITUTE LIBRARY

Class 667-7 Book N 22 Accession 9756

ARTICLE V.—The Library shall be divided into two CLASSES; the first comprising such works as, from their rarity or value, should not be lent out, all unbound periodicals, and such text books as ought to be found in a library of reference except when required by Committees of the Institute, or by members or holders of second class stock, who have obtained the sanction of the Committee. The second class shall include those books intended for circulation.

ARTICLE VI.—The Secretary shall have authority to loan to Members and to holders of second class stock, any work belonging to the SECOND

CLASS, subject to the following regulations:

Section 1.—No individual shall be permitted to have more than two books out at one time, without a written permission, signed by at least two members of the Library Committe; nor shall a book be kept out more than two weeks; but if no one has applied for it, the former borrower may renew the loan. Should any person have applied for it, the latter shall have the preference.

Section 2.—A FINE OF TEN CENTS PER WEEK shall be exacted for the detention of a book beyond the limited time; and if a book be not returned within three months it shall be deemed lost, and the borrower

shall, in addition to his fines, forfeit its value.

Section 3.—Should any book be returned injured, the borrower shall pay for the injury, or replace the book, as the Library Committee may direct; and if one or more books, belonging to a set or sets, be lost, the borrower shall replace them or make full restitution.

ARTICLE VII.—Any person removing from the Hall, without permission from the proper authorities, any book, newspaper or other property in charge of the Library Committee, shall be reported to the Committee,

who may inflict any fine not exceeding twenty-five dollars.

ARTICLE VIII.—No member or holder of second class stock, whose annual contribution for the current year shall be unpaid or who is in arrears for fines, shall be entitled to the privileges of the Library or Reading Room.

ANTICLE IX.—If any member or holder of second class stock, shall refuse or neglect to comply with the foregoing rules, it shall be the duty

of the Secretary to report him to the Committee on the Library.

ALTICLE X.—Any Member or holder of second class stock, detected in mutilating the newspapers, pamphlets or books belonging to the Institute shall be deprived of his right of membership, and the name of the offender shall be made public.



(HOMMAGE)

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

# AIDE - MÉMOIRE

PUBLIÉR

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

MOAMMON)

Ce volume est une publication de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire; F. Lafargue, ancien élève de l'École Polytechnique, Secrétaire général, 46, rue Jouffroy (boulevard Malesherbes), Paris.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, Medibre po L'Isstitut.

# FABRICATION DES VERNIS

#### APPLICATIONS A L'INDUSTRIE ET AUX ARTS

PAR

#### LAURENT NAUDIN

Chimiste

#### PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, G. MASSON, ÉDITEUR,

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

Quai des Grands-Augustins, 55 | Boulevard Saint-Germain, 120

(Tous droits réservés)

### INTRODUCTION

Cet Aide-Mémoire est divisé en deux parties principales.

La première partie comprend l'étude des propriétés physiques et chimiques des matières premières mises en œuvre dans la fabrication des vernis.

De brèves indications ont été données sur les modes d'extraction des résines et analogues, sur les pays d'origine, et enfin sur les végétaux d'où ces corps sont tirés.

Cette étude vise uniquement ce qui se rattache à l'art dont nous faisons ici l'histoire complète, mais concise, vu le cadre restreint dont nous disposons.

La deuxième partie, sous le titre spécial de Technique des vernis, traite des principaux procédés de fabrication actuellement usités dans cette branche de l'industrie.

Comme il nous a été matériellement impossible de décrire toutes les méthodes proposées par les inventeurs depuis plus de 150 ans (1723-1893) nous avons dû, pour combler cette lacune, réunir à la fin du volume, par ordre alphabétique de noms d'auteurs, les travaux scientifiques et industriels relatifs à la préparation des vernis et à leurs composants.

Ces travaux, d'inégale valeur, sont très nombreux; nous n'avons retenu que ceux qui nous ont paru présenter un sérieux intérêt, soit au chimiste pour lui signaler les publications antérieures, soit au praticien pour lui éviter, faute de documents, de réinventer des procédés appartenant depuis longtemps au domaine public.

Les noms d'auteurs cités dans le texte sont insérés dans cette table; en sorte que, pour ménager la place, nous nous sommes dispensé de noter, en renvoi au bas des pages, comme cela se fait ordinairement. Le lecteur y suppléera en consultant la bibliographie. Il y trouvera, en regard du nom de l'auteur, le titre du travail original correspondant et les renseignements précis sur les sources françaises ou étrangères auxquelles nous avons puisé.

Les chapitres de ce livre sont divisés en paragraphes numérotés. Le même numéro répété une ou plusieurs fois à la fin ou dans le cours d'une phrase indique que, pour avoir de plus amples éclaircissements, on doit se reporter au dit paragraphe.

Une remarque en terminant. Dans les ouvrages antérieurs au nôtre, plusieurs sujets très importants, mais, selon nous, sans rapport direct avec l'objet bien défini de cet Aide-Mémoire, avaient été décrits en détails par les auteurs. Nous avons adopté un ordre plus rigoureux. Ainsi pour ne citer que deux exemples typiques, il n'est question ici ni des vernis d'huiles pour imprimerie qui rentrent plutôt dans la catégorie des encres; ni de l'application des vernis sur les surfaces à recouvrir qui nous semble appartenir à l'art manuel du peintre-vernisseur.

Ces matières seront traitées, comme il convient, dans les Aide-Mémoire spéciaux de la collection.



# PREMIÈRE PARTIE

# ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES

## CHAPITRE PREMIER

#### GÉNÉRALITÉS SUR LES VERNIS

1. Définition des vernis. — Vernir une surface quelconque c'est chercher à lui donner un aspect, un lustre permanent analogue à celui qu'elle prend quand elle est mouillée, ou bien encore lorsqu'elle est recouverte d'un verre.

Tous les liquides donnent un vernis, c'est-à-dire que, répandus sur du métal ou du bois ils rendent ces derniers luisants. Ainsi l'eau pure versée sur une table fait ressortir et briller l'endroit qu'elle occupe; évaporée cet éclat disparaît; l'eau n'est donc pas un vernis.

Qu'est-ce donc qu'un vernis? Pris dans son acception la plus générale, un vernis est une dissolution de substances résineuses, dans un véhicule convenablement choisi, susceptible de déposer par évaporation la matière solide dont il se trouve chargé, en abandonnant celle-ci sous forme de pellicule transparente, briflante plus ou moins solide.

La préparation des vernis consiste donc à dissoudre des résines, gommes-résines, baumes et carbures d'hydrogène solides à l'état pur ou mélangés dans divers solvants dont la nature et la quantité peuvent varier suivant la consistance, et le degré de siccativité qu'on désire donner à ces compositions et l'usage particulier auquel on les destine.

Les alcools, les huiles fixes, les essences, les hydrocarbures liquides entrent comme véhicules dans la composition des vernis.

Voici réunies en un tableau les différentes matières pures ou employées en mélange dont peut se composer un vernis :

Matières sèches, - Matières semi-liquides pouvant se solidifier par dessication on oxydation.

Liquides solvants

#### Résines.

Aloès.

Colophane (Arcanson,

Brai sec).

Copals. Laque.

Mastic.

Sandaraque.

(Ambre jaune, Essences. Succin

Karabé). Vernis chinois.

Laque du Japon ou Uruschi.

Vernis des Indiens du Pasto.

Gommes-résines.

Gomme-gutte. Oliban ou encens.

Oléo-résines.

Copahu. Elémis.

Galipot ou Barras. Poix de Bourgogne.

Térébenthines.

Baumes.

Benjoin.

Sang-dragon. Liquidambar.

Sucs laticiféres.

Caoutchouc.

Gutta-percha.

Carbures d'hyarogène.

Asphaltes, Bitumes. Goudrons.

Matieres colorantes.

La plupart des couleurs

d'aniline.

Sang-dragon citées Gomme-gutte

Aloès

plus haut

Alcools et dérivés.

Alcool méthylique. // vinique.

Homologues supérieurs de l'alcool vinique.

Ether.

Acétone. Chloroforme.

Lavande.

Romarin. Térébenthine.

Camphre.

Huile de camphre.

Hudrocarbures et dérivés.

Benzine et homologues. Pétroles. — Naphtes.

Sulfure de carbone. Chlorure de carbone.

Huiles fixes.

Lin. Noix.

Œillette.

Ricin.

Donc toute substance résineuse, soluble dans l'un des solvants, compris dans le tableau cidessus, pourra donner un vernis.

Remarquons tout de suite qu'il faudra que, non seulement ces matières procurent un lustre aux corps sur lesquels on les applique, mais il faudra encore que ce lustre puisse se conserver d'une manière durable; d'où un choix et une distinction dans la valeur de ces résines.

Les térébenthines à consistance molle et visqueuse ne sont susceptibles d'application que parce qu'elles se dessèchent et se résinifient tout à la fois au contact de l'air.

De même les essences et les huiles fixes, qui ont subi des préparations spéciales propres à les rendre siccatives, sont des vernis par elles-mêmes et à plus forte raison lorsqu'elles tiennent en dissolution des résines.

La composition des vernis met donc à profit une solubilité que plusieurs substances partagent; elle fait intervenir les unes et les autres d'après les modifications qui découlent de leur nature particulière.

Quels que soient les rapports qui existent entre les résines, on sait qu'elles offrent dans leurs propriétés physiques des différences assez marquées. Elles ne peuvent donc pas donner des vernis se comportant de la même manière lorsqu'on les emploie séparément. Mais de plus, par leur mélange, elles influent sur leurs solubilités respectives et sur les propriétés du résidu mixte (vernis).

Ainsi s'explique, jusqu'à un certain point, la complication des formules des vernis en industrie. C'est sur la formation plus ou moins judicieuse de ces mélanges que repose le plus souvent la variété des compositions.

Certains vernis sont très siccatifs; ce sont les moins solides. D'autres sont glutineux, gras, beaucoup plus longs à sécher; mais aussi ce sont les plus résistants lorsqu'ils ont atteint le degré de dessication qui leur convient. D'autres enfin possèdent des propriétés qui les placent entre les précédents; ils ont donc une qualité moyenne entre les vernis fragiles les moins à l'abri des accidents et ceux qui résistent le mieux à l'usure.

Les propriétés générales d'un bon vernis peuvent se résumer ainsi :

- 1° Il ne doit pas changer sensiblement la teinte naturelle ou artificielle des corps sur lesquels on l'applique.
- 2º Il doit adhérer fortement à la surface sur laquelle il est étendu et conséquemment ne doit pas s'écailler.

- 3º Après dessication il doit rester brillant sans aspect gras ni terne.
- 4° Il doit conserver ses qualités pendant longtemps sans se colorer ni perdre de son éclat.
- 5° La dessication doit enfin être aussi rapide que possible sans que la solidité de la pellicule en soit sensiblement diminuée.

La plupart des résines peuvent entrer directement dans la fabrication des vernis. Quelquesunes (copals, succin) exigent une préparation spéciale (pyrogénation, oxydation lente) qui les rendent solubles dans les huiles grasses siccatives et les hydrocarbures.

Disons-le tout de suite, cette solubilité ne s'obtient qu'au détriment d'une partie des précieuses qualités des gommes. Nous insistons plus loin sur cette question capitale (§ 6).

Chose digne de remarque, les procédés généraux de préparation des vernis sont restés à peu de chose près les mêmes depuis plus d'un siècle. Ce ne sont cependant pas les publications, brevets, notes de toutes espèces qui manquent. Néanmoins, rien de bien saillant n'est à noter, tels nous les trouvons décrits dans l'ouvrage de Watin (1772), dans celui du professeur de chimie Tingry (1803) et, dans le plus important de tous, dans

le traité des vernis de Tripier-Deveaux (1845), tels on les pratique aujourd'hui avec de trop rares perfectionnements dans les usines de l'Europe.

Comme nous l'avons déjà dit, la description de ces procédés fera l'objet de la partie technique de ce livre.

Abordons maintenant l'étude des matières premières formant la base des vernis.

2. Matières résineuses. Généralités. — Il est assez difficile de définir ce qu'on entend par le nom générique de résines (¹). Bien que ces corps soient très répandus dans la nature, ils ont été peu étudiés; leur fonction chimique n'est pas déterminée. On ne peut donc les définir qu'en rappelant l'ensemble de leurs propriétés physiques.

Généralement produites par l'oxydation des huiles essentielles, les résines sont des substances amorphes insolubles, dans l'eau, solubles à des degrés divers dans l'alcool, l'éther, les essences, les hydrocarbures et les huiles fixes. Quelques-unes sont molles à la température

<sup>(1)</sup> Le mot de gomme a été dans la pratique appliqué improprement aux corps que nous décrivons sous le nom de résines; pour nous conformer à l'usage nous emploierons indistinctement ces deux mots.

ordinaire, d'autres ont un point de fusion assez élevé (280°). Elles ne sont pas volatiles et se détruisent par l'action de la chaleur.

On a distingué les résines en baumes, en gommes-résines et en résines proprement dites.

D'après Gerhardt, l'expression de baumes ou oléo-résines s'appliquerait aux résines encore mélangées d'huiles essentielles. Mais le plus souvent on distingue, sous ce nom, un certain nombre de substances liquides ou concrètes douées d'une odeur agréable et qui contiennent à l'état de liberté de l'acide cinnamique ou de l'acide benzoïque; quelquefois les deux acides se trouvent réunis dans le même corps. Quand on a enlevé ces acides aux baumes, on obtient de véritables résines; telles sont les résines du l'enjoin.

Les conifères, les térébinthacées, les burséracées, les légumineuses fournissent ces produits.

Les gommes-résines sont des émulsions de gommes, de résines, d'huiles volatiles, de sels et d'eau.

Elles sont produites surtout par les végétaux de la famille des *ombellifères*, des *légumineuses* et des *térébinthacées*. Dans ces végétaux elles sont en suspension comme émulsionnées. Les résines au contraire sont dissoutes dans des huiles volatiles.

Toutes les gommes-résines sont plus denses que l'eau. Elles sont opaques et fusibles. Le plus grand nombre possèdent une odeur âcre et une odeur forte. Elles ne se dissolvent qu'en partie dans l'eau et la solution est trouble; elles sont solubles à chaud dans l'alcool aqueux.

Parmi les gommes-résines, la gomme-gutte entre souvent comme colorant dans la composition des vernis à l'alcool.

Les résines sont fournies par les conifères, les térébinthacées, les légumineuses, les convolvulacées.

L'extraction des résines a lieu, soit en recueillant directement le produit de la sécrétion naturelle, soit en provoquant cette sécrétion à l'aide d'incisions (saignées) faites sur les arbres à des époques déterminées. Un grand nombre de résines exsudent des végétaux mélangées d'essences que l'on peut séparer en distillant le produit avec de l'eau; la résine solide reste comme résidu dans l'alambic. D'autres fois, on traite les parties végétales par l'alcool pour extraire la résine en distillant le solvant.

Presque toutes les résines naturelles sont des mèlanges de divers principes qu'on fractionne par l'emploi de solvants appropriés; alcool, éther, benzine, etc.

Quelques résines se comportent comme des acides faibles (Maly, Filhol).

La chaleur, en agissant sur elles, donne lieu à des décompositions qui intéressent, tout particulièrement, l'industrie des vernis (§ 6).

Pour quelques-unes d'entre elles l'oxygène de l'air n'a pas d'action. Il en est d'autres, au contraire, qui, sous cette influence, se trouvent profondément modifiées; tels les copals.

Ainsi se trouvent expliquées les différences considérables constatées, et dans les analyses élémentaires, et dans la qualité des vernis fabriqués cependant avec les mêmes sortes de résines (ou réputées telles), par le même procédé, et avec les mêmes soins. Nous mettrons ce point en lumière à propos des vernis gras.

Mais indépendamment de cette facile oxydation, au contact de l'air, un autre fait vient encore compliquer la question.

Une résine n'est jamais une matière de composition fixe, déterminée. En effet, l'âge de la résine, la culture et l'exposition du végétal qui l'a produite, l'époque à laquelle la récolte a été faite sont autant de facteurs très variables, mais très importants, qu'il importe de faire entrer en ligne de compte. Un fait pratique le prouve; dans une même espèce de résine bien authentique, on trouvera des morceaux de coloration et de dureté différentes. D'où la nécessité pour le fabricant, d'opérer un triage soigné des gommes, auquel triage correspondent des vernis de qualités différentes (§ 73).

#### RÉSINES

3. Aloès. — Les aloès (Liliacées) sont de magnifiques plantes des pays chauds. On en connaît un grand nombre d'espèces dont les feuilles sont formées à l'intérieur d'une pulpe mucilagineuse inerte et vers l'extérieur de vaisseaux remplis d'un suc amer qui constitue le produit commercial connu sous le nom d'aloès.

Il en existe plusieurs variétés. L'aloès succotrin est parfois employé comme colorant dans la fabrication du vernis.

- 4. Colophane, arcanson, brai sec. On donne l'un de ces noms à la résine de térébenthine de Bordeaux privée d'essence. On en distingue trois principales espèces dans le commerce.
- 1° La colophane de térébenthine qui reste comme résidu dans la cucurbite de l'alambic

après la distillation de la térébenthine. Elle est alors solide, d'une couleur jaune ou brune plus ou moins foncée suivant que la distillation s'est opérée à feu nu ou à la vapeur. Son éclat est toujours vitreux et transparent sous une faible épaisseur. Sans odeur, lorsqu'elle a été distillée à fond, très sèche, cassante et friable. Elle se ramollit à 70°, fond à 135°. Elle se colore en brun à 150°. D = 1,07 à 1,08. Très soluble dans l'acool, l'éther, les essences et les huiles fixes.

Le pétrole rectifié ne la dissout qu'en partie. Suivant Maly la colophane serait l'anhydride de l'acide abiétique (C<sup>44</sup>H<sup>64</sup>O<sup>5</sup>).

Si on brasse énergiquement la colophane avec de l'eau, elle en absorbe environ 12 % et perd sa transparence. Sa couleur devient jaune sale; cette matière est connue sous le nom de poixrésine.

2° La colophane de galipot est obtenue en faisant cuire sur le feu et dans une chaudière découverte le galipot (¹) préalablement fondu et purifié. Elle est transparente, d'un jaune doré, fragile, mais encore un peu molle et coulante avec le temps. Elle n'est pas complètement pri-

<sup>(1)</sup> Le galipot est la gemme de pin récoltée l'hiver.

vée d'essence et devient très odorante lorsqu'on la pulvérise.

3° La colophane d'Amérique est extraite de la térébenthine de cèdre et récoltée aux Etats-Unis. Elle est vitreuse et transparente. Sa couleur est jaune verdâtre et noirâtre par réflexion. Elle est un peu molle et prend la forme des vases qui la contiennent. Elle est friable et dégage une odeur agréable lorsqu'on la froisse.

5. Généralités sur les résines copals. — Il existe un grand nombre de variétés de résines copals, toutes extrèmement importantes pour le fabricant de vernis.

Autrefois on classait les copals d'après les noms des lieux de provenance. Ainsi le copal dur du commerce français après avoir été supposé venir du Mexique a été ensuite considéré comme originaire de l'Inde; il venait alors par la voie de Calcutta. Mais on apprit bientôt que le copal dur (gum animi des Anglais) transporté de cette ville en Europe y était apporté de Maskate sur des navires arabes qui vont le chercher sur la côte d'Afrique. Puis on sut plus tard que les trois sortes de copals dits de Madagascar, de Bombay et de Calcutta ne sont qu'une seule et même résine, recueillie à Madagascar, et vendue sur la côte d'Afrique d'où elle est

portée ensuite à Bombay, à Calcutta et en Chine.

Enfin Guibourt, à la suite de recherches persévérantes, parvint à établir la véritable origine de l'animé orientale ou copal dur.

Cette résine est produite par l'hymenœa verrucosa (Légumineuse) qui porte à Madagascar le nom de Tanrouk Rouchi et qui est cultivé à l'Île de France sous le nom de copalier. On y cultive également l'hymenœa courbaril de Cayenne, lequel y produit une résine qui a beaucoup d'analogie avec le copal, mais qui est moins dure et moins estimée.

On peut expliquer pourquoi les copals durs, par exemple, ne sont qu'un mélange de morceaux de larmes, plus ou moins nettoyés, et bien assortis de nuances de résines des deux arbres cités plus haut, lequel mélange prend différents noms suivant qu'une des deux espèces y domine. C'est que provenant d'arbres cultivés à côté les uns des autres et récoltés pêle-mêle par des indigènes ignorants, elles doivent nécessairement se trouver confondues les unes avec les autres.

De plus, il arrive que les copals durs se trouvent mélangés de copals demi-durs dits d'Afrique ou d'Amérique et dont il existe un grand nombre de variétés. Il devient donc difficile,

sinon impossible, de décrire chacune des espèces de copals puisqu'on les mélange toutes les unes avec les autres.

Les descriptions qu'on peut en faire ne peuvent être que superficielles. Il faut donc une grande habitude de manier ces résines non pour les acheter pures, il-n'en existe pas dans le commerce, mais pour les acheter le moins possible mélangées. Aussi dans l'industrie on désigne, d'une façon générale, sous le nom de copals, toutes les résines susceptibles de former des vernis gras et qui, dans leur état naturel, ne se dissolvent qu'imparfaitement dans l'essence de térébenthine ou l'alcool; lesquelles ensin ne deviennent solubles dans ces véhicules qu'à la suite d'une pyrogénation ou d'une lente oxydation à l'air.

On ne devrait donc plus aujourd'hui distinguer les résines copals par le nom des lieux de provenance; on pourrait, par exemple, citer le nom du pays d'origine (ou supposé tel) et faire suivre celui-ci de l'un des mots durs, demi-durs, tendres qui spécifierait clairement, pour le fabricant de vernis, la qualité de dureté, plus ou moins grande, correspondante à une qualité donnée de vernis. Faute de mieux nous conserverons le classement établi empiriquement par le commerce.

6. Copals durs Pyrocopals. - Il existe

trois sortes principales de copals durs : 1° la gomme Madagascar, 2° la gomme Bombay, 3° la gomme Calcutta ou de Zanzibar.

Ces copals affectent différentes formes suivant qu'ils ont été récoltés, suspendus aux arbres à l'abri de toute impureté, ou enfin lorsqu'ils ont été recueillis sur terre ou enfouis dans le sable :

1º La gomme dure, dite Madagascar, se présente sous forme de larmes en stalactites lisses et polies. Sa surface est d'un jaune foncé transparent uniforme. Elle est inodore à froid, insipide, sa cassure est vitreuse. Elle se ramollit au feu sans pouvoir se tirer en fils. Elle fond à 350° et exhale une odeur aromatique comparable à celle du copahu de Maracaibo.

2° La gomme dure de Bombay, trouvée à terre ou enfoncée dans le sable, présente ordinairement une croûte extérieure blanche opaque et friable due à une lente oxydation en présence de l'air et de l'humidité. Cette croûte est mondée à l'aide d'un instrument tranchant lorsque les morceaux sont assez volumineux pour se prêter à cette opération. Telle est la gomme Bombay.

3º Si on la débarrasse de sa croûte par un lavage avec une solution de carbonate de potasse, ce copal purifié se nomme copal de Zanzibar ou de Calcutta. Il se présente d'ordinaire sous la

forme de morceaux plats d'un jaune pâle ou presque incolore, très durs, vitreux, transparents à l'intérieur, mais offrant une surface terne et chagrinée.

Ces trois espèces brûlent sous l'action d'une flamme de bougie. D = 1,139 à 1,045. Elles fondent vers 340° sans se décomposer, mais fournissent à 360° des produits de décomposition (pyrocopal, huile de copal) solubles en partie dans l'alcool, mieux dans l'éther, les essences et les huiles fixes.

L'acide sulfurique dissout les copals en les colorant en brun. L'eau les précipite en une poudre jaune foncé.

Au point de vue chimique les copals durs ont été l'objet de recherches assez nombreuses. L'histoire de ces corps si intéressants est cependant loin d'être élucidée.

Nous étudierons spécialement l'action de l'oxygène de l'air et celle de la chaleur qui, au point de vue de la fabrication des vernis, présentent un intérêt de premier ordre.

Filhol, dans une thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris (1842), essaya de porter un peu de lumière dans cette question délicate. Après avoir cité les travaux antérieurs de Berzélius et d'Unverdorben, il fait remarquer que

les faits signalés par ces deux chimistes étaient discordants sur bien des points. A son avis, ces différences provenaient, sans nul doute, de l'impossibilité de pouvoir se procurer des espèces authentiques, et de la facile oxydation des produits au contact de l'oxygène de l'air.

Filhol prouve, par exemple, que la solubilité d'un copal donné dans l'essence de térébenthine varie avec l'âge de la matière. A la fin du siècle dernier, Tingry avait soupçonné ces différences de solubilité pour un même corps pris à des époques différentes (§ 101).

Quoi qu'il en soit, Filhol présente l'analyse élémentaire des trois principales gommes dures connues :

Mad	agascar	Bombay	Calcutta ou Zanzibar		
C H O	. 79.80 . 10,78 . 9,42 100,00	79,70 9.90 10,40 100,00	80,66 10,57 8,77 100,00		

Il trouve que la coloration plus ou moins foncée n'influe pas sur la composition centésimale.

Gay-Lussac, ayant analysé autrefois la résine copal, n'avait accusé que 76,8 % de carbone.

Filhol explique cette différence par l'oxydation rapide de la résine au contact de l'air. A cet égard il fait l'expérience suivante; du copal de Calcutta en poudre est exposé à l'air dans une étuve, à une température constante, pendant un mois.

Il trouve pour l'oxygène sur 100 parties de matière.

Après.										12,89
Avant.					٠				•	8,77
	Ι	Diff	ére	nc	ее	n	plu	s.		4,12

En passant, il fait cette remarque utile à noter ici, à savoir; que le copal en morceaux blancs s'oxyde moins que le copal coloré.

Ayant absorbé de l'oxygène, le copal acquiert de nouvelles propriétés entre autres celle de se dissoudre dans certains liquides (alcool, éther, essence) qui n'avaient que peu ou point d'action sur la matière initiale.

A ce propos, il cite le copal de Durozier préparé en exposant à l'air du copal broyé en poudre impalpable sous l'eau.

Bien avant Durozier, Cazanove (1839) avait pris un brevet pour un procédé destiné à rendre le copal soluble. Cette méthode consistait à faire passer un courant d'air dans une chambre ou était étalé, en couche mince, du copal pulvérisé finement. Filhol s'est assuré que le broyage à l'eau rend, en effet, le copal et la sandaraque plus oxydables.

Au moyen de précipitations fractionnées par l'acétate de cuivre en solution alcoolique, Filhol est arrivé, comme Unverdorben, à scinder le copal dur en cinq résines différentes qu'il désigne provisoirement par les lettres grecques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , qui correspondraient aux formules suivantes :

α et 3	γ	8	ε
C40 H64 O5	C <sup>40</sup> H <sup>62</sup> O <sup>3</sup>	Pas d'analyse	C <sup>40</sup> H <sup>62</sup> O <sup>2</sup>

Inutile de dire que ces formules demandent confirmation.

Les résines les plus oxygénées sont les plus solubles et elles paraissent jouer le rôle d'acides faibles.

Filhol a démontré, en outre, que si les copals, durs, demi-durs, tendres, offraient des différences notables dans leurs propriétés physiques, la composition centésimale était à peu de chose près la même. Pyrocopal. — Nous disions plus haut que le copal (mélange de plusieurs résines à fonction acide) n'est qu'en partie soluble dans les véhicules ordinairement usités dans la fabrication des vernis. Une très notable portion de la matière à l'état naturel résiste à l'action de tous les solvants connus.

Ce n'est qu'en le dépolymérisant (§ **74**) vers 360°, par le feu nu, qu'on parvient à vaincre son insolubilité. On obtient ainsi des produits liquides volatils (isomères de l'essence de térébenthine C¹ºH¹⁶) et le copal modifié (pyrocopal) (¹).

Mais, il faut bien le dire, cette propriété nouvelle n'est obtenue qu'en altérant les propriétés de la gomme. Tingry le reconnaissait en disant : « Le feu altère profondément le copal et ne lui laisse ni la souplesse ni la ténacité qu'il possède dans son état naturel. »

Dès 1860, Schiller avait extrait de l'huile de copal un isomère du térébenthène. Pareil fait avait été observé par Dæpping avec le succin.

Plus récemment Schwarz a fait l'analyse élémentaire du *pyrocopal*; d'où il conclut que le corps résultant de l'action du feu nu est plus

<sup>(1)</sup> Nous conserverons désormais au copal, traité par le fen nu, le nom de *pyrocopal* pour le distinguer de la matière résineuse vierge.

riche en carbone et plus pauvre en hydrogène et en oxygène que la matière initiale. On constate toujours, en effet, dans l'huile brute de copal, la présence d'une très forte proportion d'eau.

En 1881, Rennie, en opérant sur le copal tendre, avait obtenu par distillation, dans un courant de vapeur d'eau, des liquides bouillant de 156° à 180 et présentant la composition du carbure C¹ºH¹6.

Cette question capitale de la dépolymérisation des copals sera traitée plus amplement aux paragraphes relatifs à la théorie des vernis aux gommes dures (§ 39) et à la fabrication des vernis gras (§ 74-75).

Watin, Tingry, Violette et d'autres encore ont, dans ce but, « tourmenté le copal », pour nous servir de l'expression de l'un deux, sans cependant être arrivés à un résultat satisfaisant.

7. Copals demi-durs. — On rencontre constamment dans le copal dur une quantité plus ou moins forte d'une résine qui présente tous les caractères du courbaril. De même, on trouve dans le Courbaril d'Amérique une certaine quantité de résine semblable à la sorte dure. On peut donc en conclure que les deux résines peuvent dans certaines circonstances passer de l'une à l'autre.

Cette résine portait autrefois le nom d'animé tendre, mais depuis que le dammar a été nommé copal tendre, la résine animé tendre a pris le nom de copal demi-dur qu'elle a conservé.

Le copal demi-dur est produit par l'hymenœa courbaril (légumineuse) arbre très élevé qui croît dans toutes les contrées chaudes de l'Amérique.

Voici les caractères généraux de cette résine: Elle se présente sous la forme de larmes globuleuses plus ou moins volumineuses. Privée de la croûte qui la recouvre, elle est le plus souvent aussi incolore que le cristal, en vieillissant, sa surface jaunit, elle a une odeur agréable, mais faible. Assez friable, elle se laisse facilement entamer par la pointe du couteau. Elle se ramollit à la chaleur et se laisse tirer en fils déliés. Elle fond à 180-200° et commence à donner des produits liquides de décomposition (huile de copal) vers 230°. Elle est soluble en partie dans l'alcool et complètement dans l'acide sulfurique.

Elle se dissout en laissant un résidu, dans l'éther ou les huiles essentielles.

Le copal demi-dur fournit des vernis moins colorés, mais moins résistants que le copal dur.

L'histoire chimique de cette variété de copals est à peine ébauchée.

Au point de vue commercial on en connaît différentes sortes dont voici les principales :

1° Copal d'Angola. — Masse rouge, fragments irréguliers et sphéroïdaux de la grosseur d'un œuf de pigeon recouverts d'une croûte marquée de granulations verruqueuses. La couleur varie de l'orangé foncé au rouge, mais elle diminue notablement lorsqu'on a enlevé sa croûte extérieure.

2° Copal de Sierra-Leone. — Ce copal est tiré des pays voisins de Sierra-Leone, de la Compagnie Portugaise de Bissao et de la Gambie.

Il exsude naturellement d'une espèce de légumineuse voisine des hymenæa et qui forme le type d'un nouveau genre établi par Bennett et dédié par lui à Guibourt; c'est le guibourtia copallifera.

Il se présente en larmes arrondies et en masses irrégulièrement coniques mamelonnées recouvertes d'une poussière blanche qui augmente avec l'âge (produits oxydés). La substance intérieure est transparente et souvent incolore comme le cristal. Il est doué d'une certaine élasticité. Difficile à travailler, il est néanmoins très employé en Angleterre où il entre, pour une forte proportion, dans presque tous les vernis de bonne qualité.

3° Copal de Benguela. — Se rencontre en morceaux irréguliers plats ou sphéroïdaux recouverts d'une couche blanche d'apparence crayeuse. La couleur de cette espèce varie du jaune pâle au jaune verdâtre. On le trouve dans le sable, aussi Welwitsch le regarde-t-il comme une résine fossile.

4° Copal de Manille. — Nom générique de diverses résines copals tirées de Singapour, Bornéo, Macassar, etc.

Ces résines sont friables et recouvertes d'une couche blanchâtre. La cassure est terne.

8. Copals tendres ou dammars. — Guibourt a démontré que la plus abondante de ces résines, celle qui est plus spécialement connue sous le nom de dammar, est produite par un arbre de la famille des juglandées.

Plusieurs autres résines également très importantes sont véritablement extraites des dammara (conifères).

1º Dammara austral. — Guibourt appelle ainsi la résine du dammara australis, arbre très élevé de la Nouvelle-Zélande, où il porte le nom de Kouri ou Kauri. Il laisse découler de son tronc une résine nommée vare et Kawrie copal par les Anglais.

Masses tantôt blanches et incolores ; quelque-

fois jaune foncé ou d'une couleur mordorée. Elle a une cassure éclatante et présente une dureté qui pourrait la faire ranger au nombre des gommes dures. Elle est inodore à l'air libre, pulvérisée ou frottée elle offre une odeur forte de térébenthine de Bordeaux mêlée d'odeur de carvi.

Suivant Thomson, l'alcool bouillant en extrait l'acide dammarique. Il reste une matière neutre, la dammarane, représentant 43 % de la quantité totale.

La résine acide donne à l'analyse :

$$C = 72,69$$
;  $H = 9,31$ ;  $O = 18$ .

2º Dammar des Indes, de Batavia, ou dammar puti, dammar batu. Produit du Dammara alba. — Masses jaunâtres incolores, à cassure conchoïdale. D = 1,04 à 1,09. Fond de 73 à 150°; ce qui indíque un mélange. Soluble dans les huiles fixes et dans trois fois son poids d'essence de térébenthine. Partiellement dans l'alcool et dans l'éther. Cette résine est soluble en rouge, sans résidu, dans l'acide sulfurique froid; d'où l'eau la précipite.

3° Dammar aromatique. — Sous ce nom, Guibourt décrit une troisième espèce de dammar tirée des îles Célèbes.

En masse elle offre une odeur aromatique

agréable, comparable à l'essence d'orange vieillie et en partie résinifiée. Cette odeur devient très forte par le frottement et la pulvérisation.

Sa cassure est vitreuse et conchoïdale. L'alcool permet d'en extraire deux résines. Soluble entièrement dans l'alcool et dans l'éther, il est presque insoluble dans l'essence de térébenthine.

- 9. Résine laque. Matière résineuse produite aux Indes par la femelle d'un insecte hémiptère (coccus lacca) sur plusieurs arbres qui sont, entre autres, le ficus religiosa, ficus indica, rhamnus jujuba. Les femelles se fixent sur ces arbres, se rassemblent en grand nombre sur leurs jeunes branches et s'y serrent tellement qu'elles ne laissent aucun vide entre elles. Là elles se soudent au moyen de la matière résineuse qui exsude de leurs corps et bientôt elles ne forment plus chacune qu'une cellule remplie d'un liquide rouge au milieu duquel se trouvent les œufs. On connaît dans le commerce trois sortes de laque; celle en bâtons, celle en grains et la laque plate ou en écailles.
- 1° Laque en bâtons. La laque en bâtons est celle qui se trouve encore attachée à l'extrémité des branches de l'arbre. Elle est rougeâtre. Sa cassure est brillante avec des débris d'in-

sectes englués dans la masse. Lorsqu'on la brûle elle répand une odeur forte et agréable.

2° Laque en grains. — C'est celle qui s'est brisée et détachée des branches. Elle est colorée en jaune par suite d'un lavage qu'on lui fait subir.

3° Laque plate ou en écailles. — Elle se prépare en faisant fondre et bouillir les deux autres sortes avec de l'eau alcalinisée (après les avoir séparées de la cire) les passant à travers un linge et les coulant sur une pierre plate. Mais elle varie beaucoup en couleur suivant qu'on a insisté plus ou moins sur le traitement alcalin; de là la distinction faite de laque, blonde, rouge ou brune.

Voici une analyse immédiate des trois sortes de laque :

Laque en bâtons	Laque en grains	Laque en écailles			
Résines 68 Matières co-	88,5	90,9			
lorantes. 10	2,5	0,5			
Cire 6	4.5	4,0			
Gluten 5,5	2,0	2,8			
Corpsétran-					
gers 6,5	0,0	0,0			
Perte 4,0	2,5	1,8			
100,0	. 100,0	100,0			

La laque entre principalement dans la composition des vernis à l'alcool auxquels elle donne de la dureté. Suivant la coloration de la matière on prépare des vernis blancs légèrement colorés en rouge.

Nous donnons plus loin le moyen de la blanchir (§ 101).

10. Mastic. — Le produit principal du pistacia lentiscus, cultivé avec soin en Orient et principalement dans l'île de Chio, est une résine connue sous le nom de mastic. La chaleur du climat influe beaucoup sur la production de cette résine, car, bien que le lentisque soit abondant en Provence et dans le midi de l'Europe, il n'y fournit point cette résine.

Pour obtenir ce produit naturel on fait, dans le courant de l'été, de nombreuses et légères incisions au tronc et aux branches maîtresses de l'arbre. Le suc liquide qui en découle s'épaissit peu à peu, et prend alors la forme de larmes d'un jaune pâle qui deviennent bientôt mates et comme farineuses.

La cassure est vitreuse, la transparence est un peu opaline surtout au centre. L'odeur est douce et agréable, la saveur aromatique. Elle se ramollit sous la dent, ce qui la distingue de la sandaraque qui se brise sous le même effort. Elle fond à 108°. Le mastic est soluble en toutes proportions dans l'éther et incomplètement dans l'alcool, il se dissout facilement à chaud dans l'essence de térébenthine.

Suivant Johnson, le mastic se composerait de deux résines.

La résine mastic s'emploie surtout dans les vernis à l'alcool et à l'essence de térébenthine pour leur donner plus d'élasticité et les rendre moins secs.

41. Sandaraque. — Le thuya articulata qui croît au Maroc produit la sandaraque. Elle se présente sous forme de larmes allongées d'un jaune très pâle, recouvertes d'une poussière très fine, à cassure vitreuse et transparente à l'intérieur. Sa saveur est nulle, son odeur faible. Elle se réduit en poudre sous la dent au lieu de s'y ramollir comme le fait le mastic.

Soluble dans l'alcool et l'essence de térébenthine, peu soluble dans l'éther. Elle forme avec l'alcool un très beau vernis; d'où lui est venu le nom de vernix que lui donnent certains auteurs.

Elle fond à 145°. Sa densité est plus forte que celle de l'eau.

On en connaît deux sortes. La sandaraque en larmes, la plus estimée et dont on fait un emploi considérable dans la fabrication des vernis à l'alcool.

La sandaraque commune plus foncée en couleur que la précédente est mélangée d'impuretés.

12. Succin. Ambre jaune. Karabé. — Le succin est une résine provenant d'anciens végétaux comme la térébenthine ou le copal et qui n'a subi d'autre altération que celle apportée par un séjour de plusieurs milliers d'années dans le sein de la terre. On trouve la preuve, tout à la fois, que le succin n'est pas un produit pyrogéné et qu'il a découlé à l'état fluide d'un végétal, dans les fleurs et les insectes qu'il renferme et qui sont souvent parfaitement conservés.

Le succin se rencontre en Prusse sur les bords de la mer Baltique, de Memel à Dantzick; en Sicile et en Roumanie (Helm). Mais on le trouve également en Angleterre et en France dans les terrains de lignites.

Le succin est solide, dur, cassant, mais non friable. Les variétés commerciales basées sur les caractères physiques sont: le succin luisant, bâtard, à couleur d'or, à couleur d'agate, impur, nuageux, transparent de différentes couleurs. Il est susceptible d'être tourné et poli, aussi en fait-on un grand usage dans la fabrication des bijoux d'ornement.

D = 1,07. Frotté ou pulvérisé, il développe une odeur spéciale. Il s'électrise par le frottement d'où lui est venu le nom de *karabè* qui en persan, signifie *tire-paille*. A l'analyse élémentaire on a trouvé :

$$C = 78,82$$
;  $H = 10,23$ ;  $O = 10,95$ .

D'après Berthelot et Buignet, il serait en partie formé d'un éther du camphre de Bornéo (C¹ºH¹®O). Il contient naturellement une certaine quantité de soufre qui peut s'élever jusqu'à 1,15 °/<sub>0</sub> (Baudrimont, Helm).

Il fond entre 280° et 300°. A la distillation sèche il fournit de l'acide succinique, caractère qui le distingue nettement des autres résines connues.

Dœpping a isolé, des produits liquides de sa décomposition ignée, un carbure isomère du térébenthène C<sup>10</sup>H<sup>16</sup>.

Le succin renferme une résine insoluble dans tous les solvants; le *bitume de succin* et qui représente 90 % du poids de la matière. Le reste est constitué par deux résines solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré dissout le succin pulvérisé; l'eau précipite la solution mais il reste en dissolution un corps sulfoconjugué (Sacc). Cette résine fossile est la base de très beaux vernis dont l'éclat et la solidité ont contribué à la réputation du célèbre Martin, l'inventeur des vernis gras au copal et au karabé (§ 81). Mais pour le dissoudre dans les huiles ou les essences, on a dû, comme pour le copal, lui faire subir un commencement de décomposition ignée. Elle prend alors le nom de succin fondu ou soluble ou de karabé à un feu, à deux feux, suivant qu'il a subi une fois ou deux fois l'action du feu nu.

Par analogie avec le copal pyrogéné (pyrocopal), nous donnerons au succin modifié par le feu le nom de pyrosuccin (§ 6).

13. Vernis chinois. — En 1760, le P. d'Incarville, correspondant de l'Académie des Sciences, publia, dans le *Recueil des Savants Etrangers*, un Mémoire sur une substance résineuse qui découle d'incisions faites à un arbre que les Chinois appellent *Tsi-chou* ou *arbre à vernis*.

Ce végétal serait, d'après Loureiro, l'augia sinensis (guttifères de Jussieu), de Lamark l'attribue au terminalia vernix (¹).

<sup>(1)</sup> Jackson cite d'autres arbres à vernis; le mélonorrhea usitatissima et le holigorna longifolia (térébenthacées).

Il forme, étendu sur les corps, un vernis brillant, continu, séchant parfaitement sans s'écailler et susceptible de prendre un très beau poli (laque de Chine).

Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

Selon Macaire Princep, cette résine serait composée : 1° d'une résine; 2° d'une huile essentielle; 3° d'acide benzoïque libre.

En sorte que si l'exactitude de cette analyse, faite depuis longtemps (1829), était confirmée, il faudrait ranger le *vernis chinois* au rang des baumes (§ 2).

14. Laque du Japon ou Uruschi. — Le suc laiteux du *rhus vernicifera*, (Japon), produit une matière qui sert à préparer la *laque du Japon*.

Il y a maintenant à Francfort 34 spécimens, en bonne santé, de l'arbre à laque qui ont environ 10 mètres de hauteur. La preuve semble donc faite par là, de la possibilité de cultiver l'arbre à laque en Europe et il ne reste plus à examiner que le point de savoir si le suc se trouve modifié par les conditions différentes d'habitat.

Cet arbre donne deux sortes de sucs le ki-uruschi et le seshime-uruschi. Le ki-uruschi ou laque brute découle des entailles faites à l'arbre, tandis que la seconde espèce de laque, la moins estimée, s'obtient en laissant macérer les branches de l'arbre dans l'eau, puis faisant bouillir le tout.

L'uruschi brut possède une odeur douce caractéristique. Sa densité est sensiblement égale à celle de l'eau. A 20° il se dessèche en donnant un vernis brillant et translucide.

On a ajouté à l'uruschi diverses substances (noir de lampe, vermillon, indigo, orpiment); c'est ainsi que la laque rouge est composée de 20 % d'huile de lin; 70 % d'uruschi; 10 % vermillon (Hikorokuro-Yoshida).

15. Vernis des Indiens du Pasto. — Boussingault a rapporté de ses voyages de l'Amérique du Sud une substance, très employée par les Indiens du Pasto, pour vernir tous leurs ustensiles même ceux qui sont destinés à aller au feu.

On ignore le nom de l'arbre qui la fournit. Elle se présente sous la forme d'un corps solide, mou, élastique, se dissolvant dans l'acide sulfurique sans s'altérer. Insoluble dans l'essence de térébenthine et les huiles grasses.

Son élasticité est telle, surtout à 100°, qu'on peut l'étirer en une membrane d'une minceur extrême que l'ouvrier applique sur le corps à vernir. Cette pellicule adhère très fortement et se dessèche sans jamais se casser.

Soumis à l'action de la potasse il acquiert la propriété de se dissoudre dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine en fournissant un excellent vernis.

#### GOMMES-RÉSINES

16. Gomme-gutte. — Suc gommo-résineux, formant avec l'eau une magnifique émulsion jaune, et dont le principal usage est de servir à la peinture à l'eau. Elle a reçu également des applications nombreuses pour la coloration des vernis à l'alcool et à l'essence.

Le garcinia-morella qui fournit cette substance croît abondamment dans l'île de Ceylan, à Singapoore et au Cambodge. On la trouve dans le commerce sous forme de bâtons de 3 à 6 centimètres de diamètre et de 10 à 15 centimètres de longueur.

Elle est d'un jaune foncé tirant un peu sur le fauve, quelquefois pâle et laiteux, le plus souvent assez foncé; mais par suite du frottement des morceaux elle est recouverte, à la surface, d'une poussière d'un jaune verdâtre ou d'un jaune doré.

Elle a une cassure conchoïdale, très fine, unie, à demi opaque. Enfin tout indique que cette substance est d'une grande homogénéité. Elle n'a pu être amenée à cet état qu'à la suite d'une préparation très soignée.

Elle est complètement inodore et d'une saveur presque nulle d'abord, suivie d'une légère âcreté dans l'arrière-bouche. Il suffit de la toucher avec de l'eau ou de la salive pour en former aussitôt une émulsion homogène d'un jaune magnifique.

Elle est soluble dans les alcalis qu'elle neutralise. D'après Braconnot, l'alcool en extrait 80 % de résine. La matière, insoluble dans l'alcool, est presque entièrement soluble dans l'eau.

- **17. Oliban ou Encens**. L'oliban est une gomme-résine extraite d'un arbre de la famille des *burséracées*, genre *boswellia* qui croît en Arabie. On en distingue deux sortes :
- 1° Encens d'Afrique. Larmes jaunes mèlées d'une quantité considérable de larmes ou de marrons jaunâtres.
- 2º Encens de l'Inde. Larmes jaunes demiopaques arrondies généralement, plus volumineuses que l'encens d'Afrique. Cette sorte est plus estimée que la précédente.

L'encens est en partie soluble dans l'eau et

l'alcool. Fond difficilement à la flamme d'une bougie. Brûle avec une belle flamme blanche. Elle donne à la distillation une huile essentielle.

Cette gomme résine entre quelquesois dans la composition des vernis à l'essence.

## OLÉO-RÉSINES

18. Copahu (Baume de). — Liquide oléagineux, improprement connu sous le nom de baume de copahu.

Est extrait d'arbres de la tribu de [cæsalpinées (Amérique, Brésil, Antille, Mexique).

Deux variétés sont connues dans le commerce.

1° Copahu de Colombie. — Liquide assez épais. Laisse déposer, par le temps, une matière cristallisée; caractère qui permet de le distinguer des autres espèces. Contient de 30 à 35 % d'huile essentielle.

2° Copahu du Brésil. — Presque aussi liquide que de l'huile. Transparent, couleur jaune claire. Odeur forte et désagréable. Goût âcre, amer, repoussant.

Fournit à la distillation 40 à 45 % d'essence. L'oléo-résine de copahu est soluble en toutes proportions dans l'alcool anhydre ou l'éther. 19. Elémis. — On donne le nom d'élémis à plusieurs résines jaunes, très odorantes, produites par différents arbres de la tribu des burséracées et de celle des amyridées (Brésil, Mexique). La côte occidentale d'Afrique et Madagascar fournissent également des résines, plus ou moins analogues, portant le même nom.

Elle est molle et onctueuse, mais elle devient sèche et cassante par le froid ou par la vétusté. Elle est demi-transparente, tantôt d'un blanc jaunâtre assez uniforme mêlé de points verdâtres, tantôt formée en partie de larmes vert jaunâtre. Son odeur est forte, agréable, analogue à celle de l'anis et du fenouil. On peut en extraire une essence par distillation à l'eau (Baup).

20. Galipot (Garipot, Barras). — Cette oléo-résine est produite par le pin de Bordeaux. Elle découle de l'arbre après la première récolte. On la recueille pendant l'hiver et elle ne subit pas de distillation à l'eau comme la gemme de la première récolte qui produit la colophane (§ 4).

Elle contient donc encore une certaine quantité d'essence (¹). Elle se présente sous la forme

<sup>(1)</sup> Lorsque le galipot est encore mou et abondant en huile volatile, on ne le dessèche pas à l'air libre : on le soumet à l'ébullition dans un alambic avec de

de croûtes à demi opaques, solides, sèches, d'un blanc jaunâtre, d'une odeur prononcée de térébenthine de pin.

Elle est entièrement soluble dans l'alcool, aussi entre-t-elle souvent dans la composition des vernis à bon marché.

21. Poix de Bourgogne, Poix jaune, Poix blanche. — C'est une térébenthine demi-solide provenant d'incisions faites au faux sapin (abies excelsa). Résine incolore, demi-fluide, trouble, odeur de térébenthine du sapin. Se dessèche à l'air et prend, par parties, une couleur fleur de pècher ou lie de vin et acquiert une odeur plus forte qui, sans être désagréable présente quelque analogie avec celle du castoreum.

Elle est imparfaitement soluble dans l'alcool qu'elle colore en rouge faible.

Employée dans la fabrication des vernis communs.

En brûlant les filtres de paille qui ont servi à la purification de la térébenthine et du galipot ainsi que les éclats du tronc qui proviennent

l'eau. L'huile qu'on en retire se nomme huile de rase. Elle a une odeur plus parfumée et moins forte que celle de l'essence de térébenthine. Elle est moins estimée des peintres, sans plus de motifs certainement que l'essence de mélèze.

des entailles faites aux arbres, on obtient la poix noire usitée parfois pour colorer les vernis communs en noir. De même que l'asphalte et le bitume, elle doit être débarrassée des matières volatiles qui l'accompagnent (§ 85). Elle devient alors dure et cassante.

22. Térébenthines. — Les térébenthines sont des oléo-résines de consistance molle, formées par le mélange d'une ou plusieurs résines acides (acide abiétique) et de carbures isomères (C¹⁰H¹⁶) et polymères (C¹⁰H¹⁶)². Ces mélanges complexes sont le résultat de l'exsudation naturelle ou provoquée de végétaux appartenant à la famille des conifères et qui croissent en Europe et en Amérique. Toutes ces variétés sont d'un emploi courant dans la fabrication des vernis.

1° Térébenthine de Bordeaux. — La récolte, ou gemmage, se fait dans les Landes ou en Sologne. Elle consiste à inciser l'arbre (pin maritime) à recueillir la gemme ou térébenthine qui en découle dans des pots de terre fixés au tronc. La résine liquide est dirigée à l'aide de rigoles en zinc. On la filtre et elle est livrée au commerce. Si on veut en extraire l'essence de térébenthine qu'elle contient on la distille avec de l'eau; le résidu de cette distillation constitue la colophane (§ 4).

Cette térébenthine est épaisse, grenue, opaque, très siccative. Se solidifie par l'addition d'un seizième de magnésie (abiétate de magnésie). Très soluble dans l'alcool, l'éther. Elle contient une assez forte proportion d'eau 20 à 25 %.

2º Térébenthine au citron, d'Alsace, de Strasbourg. — Cette térébenthine est tirée du vrai sapin; en réalité, malgré tous ces noms d'origine elle est de provenance suisse. Elle se reconnaît à son odeur suave de citron. Sa siccativité est moindre que celle de la précédente. Elle est entièrement soluble dans l'alcool.

3° Térébenthine d'Amérique ou de Boston. — A consistance de miel épais, jaunâtre, légèrement opaque, devenant transparente par le contact de l'air.

Se sépare en deux couches par le repos. La couche supérieure est fluorescente (Morel).

4° Térébenthine de Venise. — Fournie par le mélèze (pinus larix) qu'on exploite dans les Alpes. Très peu siccative. Très soluble dans l'alcool.

5° Térébenthine de Chio. — Provient du pistacia térébenthina très répandu en Méditerranée. Son odeur rappelle celle du fenouil. Couleur verdâtre, trouble. Soluble dans l'éther, incomplètement dans l'alcool.

6° Térébenthine du Canada (Baume du Canada) (¹). Produite au Canada par l'abies balsamea, arbre qui a les plus grands rapports avec notre sapin argenté.

L'extraction se fait comme celle de la térébenthine d'Europe. Le baume du Canada est presque incolore, nébuleux lorsqu'il est récent; par le repos il devient complètement transparent. Il possède une odeur *sui generis* très suave.

Cette térébenthine montre une légère fluorescence verte surtout si la matière a été chauffée préalablement vers 200° (Morel). Elle est soluble en toutes proportions dans le chloroforme, la benzine, l'éther et l'alcool, l'alcool amylique chaud et le bisulfure de carbone.

Exposé à l'air libre, en couche mince, il se dessèche en 24 heures.

Le baume du Canada a été vendu anciennement en Angleterre sous le nom de baume de Giléad.

7° Térébenthine de Judée, de la Mecque. (Baume de Judée, de la Mecque). — Le vrai baume de Giléad, dit aussi baume de Judée et baume de la Mecque, est une térébenthine liquide

<sup>(1)</sup> C'est à tort que les térébenthines du Canada, de Judée, de la Mecque, qui ne contiennent ni acide benzoïque, ni acide cinnamique, portent le nom de baume (§ 2).

à odeur caractéristique différente des précédentes. Il est produit par le balsamodendron opobalsamum (burséracées). Il est complètement soluble dans l'alcool et dans l'éther.

#### BAUMES

23. Benjoin. — Ce baume est produit par un aboulifer(styrax benzoin) qui croît abondamment dans le royaume de Siam et dans la partie méridionale de Sumatra. Le benjoin possède une odeur douce et balsamique. Il fond au feu et dégage une odeur forte. Il est entièrement soluble dans l'alcool et en est précipité par l'eau ou les acides.

Par la sublimation on en retire de l'acide benzoïque et simultanément de l'acide cinnamique dans quelques échantillons.

On connaît deux sortes commerciales.

- 1° Benjoin de Sumatra ou benjoin amygdaloïde en formes d'amandes empâtées dans une masse rougeâtre opaque, à cassure inégale et écailleuse.
- 2º Benjoin de Siam. Larmes toutes détachées ou en masses formées de larmes agglutinées à odeur de vanille.
  - 24. Sang-Dragon La résine sang-dragon

la plus usitée provient d'un palmier du genre des rotangs (calamus draco) qui croît aux Indes et dans l'Amérique du Sud. Les fruits de cet arbre sont imprégnés de la résine tant à l'intérieur qu'à l'extérieur.

Cette résine est rouge foncé, opaque, friable, sans odeur ni saveur. Sa poudre est rouge.

Insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles fixes.

La solution alcoolique donne des précipités rouges ou violets avec plusieurs sels métalliques.

Selon Herberger le sang-dragon renferme :

Matière grasse sol	lub:	le		de l'é	,	90,7
Oxalate de chaux						2,0
Phosphate de cha	ux					3,7
Acide benzoïque						3,0

Les quatre sortes commerciales sont :

Le sang-dragon en bâtons, en olives, en galettes, et la sorte d'Amérique.

Ces deux dernières sortes servent principalement à la coloration en rouge, des vernis à l'essence.

25. Liquidambar. — Le liquidambar sty-

raciflua, arbre qui croît en Louisiane, dans la Floride et au Mexique où il porte le nom de copalme, produit, par incision, ce baume liquide qui se sépare, par le repos, en deux parties connues sous le nom de liquidambar liquide ou huile de liquidambar et de liquidambar mou ou blanc.

Ce dernier seul sert dans la fabrication des vernis à l'alcool.

Il ressemble à une térébenthine épaisse ou à de la poix molle. Il est opaque, blanchâtre, d'une saveur parfumée et douce. Il contient de l'acide benzoïque. Il se solidifie par l'exposition à l'air en donnant une pellicule presque transparente.

26. Analyse des résines. — Deux cas généraux peuvent se présenter : 1° Déterminer, en l'absence de caractères physiques bien nets, l'espèce à laquelle appartient une résine donnée. 2° Examiner le résidu laissé par un vernis séché spontanément ou évaporé à une température plus ou moins élevée pour chasser le solvant.

Dans l'état actuel de nos connaissances, sur ce sujet tout spécial, une recherche de cette nature présente, à notre avis, de véritables difficultés d'exécution et d'interprétation. Elle exige un outillage complet de laboratoire et une habitude telle de ce genre de réactions, de la part de l'opérateur, que nous n'hésitons pas à recommander la plus grande prudence dans les conclusions à tirer.

Sans doute s'il s'agit de résines vierges ou de résines n'ayant subi aucune altération par le feu (résidu des vernis à l'alcool et à l'essence), les indications, plus ou moins nettes, relatées dans les divers travaux cités plus bas pourront être utilisées avec quelque profit.

En sera-t-il de même avec le résidu, laissé par les vernis gras, dont les gommes ont subi une température de près de 380°? Evidemment non.

Quoi qu'il en soit, voici la liste des travaux publiés sur la question :

- 1º Bareswill. Essai analytique des vernis.
- 2° Dragendorff, Hirchsohn. Recherche des résines.

La méthode consiste à traiter la matière sucsivement par des solvants différents, à évaporer les dissolutions pour constater s'il y a ou non quelque principe particulier, puis à faire réagir ensuite, sur le résidu, des réactifs spéciaux en vue de produire des phénomènes de colorations caractéristiques.

- 3° Schmid et Erban. Analyse des résines. Ils conseillent de prendre :
- a) Le titre acidimétrique correspondant aux acides libres.

- b) Le titre de Kottstorfer correspondant à la totalité des acides après la saponification de la résine par la potasse.
- c) Le titre de Hübl, c'est-à-dire le poids d'iode que fixent 100 parties de résine.

Les auteurs ont consigné dans un tableau les résultats de leurs recherches sur 13 espèces de résines.

4º Sacc. — Recherches sur les résines.

S'est attaché à étudier l'action des solvants sur huit espèces de matières résineuses.

5° WILLIAMS. — Comparaison des différentes gommes et résines.

Détermine les mêmes constantes que Schmid et Erban, mais par une méthode différente.

Les résultats de ces deux séries parallèles de travaux sont loin de concorder.

6° Max Bamberger. — Analyse des résines et des baumes.

Emprunte la méthode de Zeisel pour déterminer le méthoxyle (OCH³) dans les combinaisons organiques. Il appelle indice méthylique la quantité (exprimée en milligrammes) de méthyle qui se sépare d'une substance lorsqu'on chauffe celle-ci avec de l'acide iodhydrique.

Beaucoup de résines ne renferment point de

résines méthoxylées ainsi qu'il résulte du tableau annexé à ce travail portant sur quarante espèces de résines et baumes.

#### SUCS LATICIFÈRES

27. Caoutchouc. Gomme élastique. — Cette précieuse substance se trouve, à l'état émulsif, dans le suc laiteux d'un grand nombre de végétaux pour la plupart appartenant à des familles riches en plantes vénéneuses; tels sont les figuiers, l'arbre à pain, plusieurs apocynées, lactucées, papavéracées. Mais c'est surtout de l'hévé de la Guyane dont on l'extrait.

Le suc laiteux de cet arbre, obtenu par des incisions faites au tronc, se prend à l'air en une masse tenace et très élastique.

Le caoutchouc est une substance d'un brun jaune, demi transparente lorsqu'elle est en lames minces, très souple et éminemment élastique. Il fond au feu. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, mais soluble dans l'éther pur, le sulfure de carbone. Les huiles lourdes de houille en dissolvent 5% de leur poids tandis qu'avec les huiles légères on peut aller jusqu'à 30%. Le meilleur solvant serait un mélange de 100 parties de sulfure de carbone et de 5 parties d'alcool absolu.

Son analyse élémentaire a fourni des chiffre variables :

$$C = 86,1$$
;  $H = 12,3$ ;  $O = 0,9$ ;  $Az = 0,7$  (Gr. Williams).

Bouchardat a fait une étude particulière des produits de sa distillation à feu nu. L'huile recueillie est un mélange de carbures. Elle présente la remarquable propriété de dissoudre très facilement le caoutchouc et de le rendre à son état naturel sous forme de vernis par évaporation.

Le caoutchouc entre dans un grand nombre de formules de vernis; principalement dans ceux qui doivent présenter à la fois beaucoup de dureté et de souplesse. Il fait partie également des vernis ou enduits hydrofuges.

28. Gutta percha. — On désigne sous ce nom une substance gommo-résineuse, analogue au caoutchouc, dont elle se rapproche par son origine et certaines de ses propriétés.

Cette substance découle en abondance d'un arbre de la famille des sapotées, l'isonandra-gutta.

A la température ordinaire elle est souple, très tenace, extensible, mais peu élastique. Elle se ramollit dans l'eau chaude et devient alors d'une extrème plasticité.

Son altérabilité à l'air limite ses applications industrielles.

Elle se dissout partiellement à chaud dans l'essence de térébenthine, les huiles fixes; un peu mieux dans la benzine. Ses meilleurs dissolvants sont le sulfure de carbone et le chloroforme.

La gutta paraît renfermer un hydrocarbure C<sup>20</sup>H<sup>32</sup> mélangé à divers produits oxydés C<sup>20</sup>H<sup>32</sup>O, C<sup>20</sup>H<sup>32</sup>O<sup>2</sup>.

#### CARBURES D'HYDROGÈNE

29. Asphaltes. Bitumes. Bitume de Judée. — Les asphaltes ou bitumes sont des composés naturels de carbone fort différents en apparence, mais qui ont une origine commune due à l'action de la chaleur centrale sur des masses de végétaux enfouis dans les couches profondes du globe. Cependant le bitume est différent de la houille en ce que cette dernière est un composé comparable au résidu laissé par une matière organique, décomposée sous une forte pression, et renfermant encore la plus grande partie des produits volatils, tandis que le bitume est une substance identique aux produits de la distillation des substances végétales et variant comme eux en couleur et en consistance sui-

vant le degré de décomposition de la matière soumise au calorique.

Ils se présentent en général sous la forme de masses noires, poisseuses, ou dures et fragiles, à cassure conchoïde, fondant vers 100°, et brûlant avec une flamme fuligineuse.

On tire des bords du lac Asphaltite (Syrie) une variété très estimée connue sous le nom de bitume de Judée. Il en vient également d'Auvergne et du département de l'Ain.

Les bitumes et les asphaltes entrent dans la composition des vernis noirs dits vernis du Japon.

30. Goudrons. — Les goudrons sont obtenus toutes les fois qu'on chauffe à haute température, à l'abri de l'air, les combustibles offerts par la nature. A côté de différents gaz, on obtient un liquide noir, visqueux, doué d'une odeur forte sui generis que l'on désigne sous le nom de goudron. La composition des goudrons est très variable, elle dépend nécessairement de la nature du combustible et des conditions de pyrogénation.

La distillation des goudrons donne, comme résidu, une matière noire très dure appelée asphalte de gaz, soluble dans les essences et les huiles. Les asphaltes et les bitumes doivent subir une préparation particulière avant de servir à la fabrication des vernis (§ 85).

## CHAPITRE H

# LIQUIDES SERVANT DE VÉHICULES AUX MATIÈRES RÉSINEUSES ET ANALOGUES. ALCOOLS ET DÉRIVÉS

31. Alcool méthylique. Méthylène. Esprit de bois (CH\*O). — Produit par la distillation sèche du bois. Après purification, par fractionnement à la colonne, ce corps se présente comme un liquide très mobile, incolore, doué d'une odeur spéciale à la fois aromatique et alcoolique. Il bout à 66°. Brûle avec une flamme pâle. D = 0,798 à 20°. Ure a dressé une table de densités de l'alcool méthylique dilué (¹).

<sup>(1)</sup> Voyez dict. de Wurtz, II, 419. Agenda du Chimiste, 56 (1891).

Il dissout toutes les résines solubles dans l'alcool vinique. Vu son prix peu élevé, il peut donc être substitué à ce dernier, pourvu qu'il soit à un degré de concentration convenable (95-96°).

32. Alcool ordinaire ou vinique (C<sup>2</sup>H<sup>6</sup>O). Homologue du précédent. Il représente le produit principal d'une fermentation spéciale du glucose.

A l'état pur c'est un liquide incolore, mobile, réfringeant, D = 0,793 à 15°. Bout à 78°,4, Brûle facilement avec une flamme pâle. L'alcool est un excellent dissolvant des essences et des résines; d'où son emploi si considérable dans l'industrie des parfums et dans celle des vernis.

Il dissout également les éthers, les corps gras, les alcaloïdes; les acides organiques, etc.

Il se mélange à l'eau en toutes proportions avec développement de chaleur. La détermination de la teneur de ces mélanges en alcool pur, très importante au point de vue industriel et fiscal, a fait l'objet d'un grand nombre de travaux.

D'ordinaire les instruments destinés à mesurer la densité de l'alcool sont gradués de façon à donner directement la proportion en volumes d'alcool contenu dans le mélange soumis à l'essai. C'est ainsi que sont construits l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac et celui de Tralles usité en Allemagne. On se sert encore des alcoomètres de Baumé et de Cartier à graduation arbitraire.

Des tables ont été dressées donnant la concordance de ces divers instruments, de telle sorte que l'on peut immédiatement convertir les degrés Baumé en degrés Cartier, en degrés centésimaux et réciproquement (1).

L'alcool employé à la fabrication des vernis doit marquer 95-96°. Il est toujours extrêmement facile de se le procurer dans l'industrie à cet état de concentration; aussi n'insisteronsnous pas sur les diverses méthodes de laboratoire proposées pour le priver d'eau. On trouverait d'ailleurs, s'il en était besoin, ces renseignements dans tous les traités de chimie organique.

Avant d'entrer en cours de fabrication, l'alcool vinique doit subir légalement (Décision du Comité des Arts et Manufactures, 12 février 1879) la dénaturation, c'est-à-dire le mélange avec des matières qui en empêche le retour à la consommation de bouche. La taxe spéciale de dénaturation est de 30 francs par hectolitre d'alcool pur au lieu de 125 francs.

<sup>(1)</sup> Voyez dict. Wurtz, I, 134 ou Agenda du Chimiste, 406 (1891).

Le type de dénaturation est un alcool méthylique brut marquant 90° alcoométriques, et renfermant 40 à 65 °/0 d'alcool méthylique pur et toutes les impuretés (acétone, acétate de méthyle, phénol, etc.) qui souillent le produit principal.

En ce qui touche spécialement la fabrication des vernis, l'alcool est dénaturé par addition d'un neuvième d'esprit de bois brut, plus une quantité suffisante de résines pour amener la masse presque à l'état de vernis.

Avant la dénaturation, et, après la prise du degré aréométrique, il n'est pas inutile de s'assurer du point d'ébullition de l'alcool (1).

33. Homologues supérieurs de l'alcool vinique. — En rectifiant industriellement l'alcool, on trouve à la fin de l'opération, comme résidu, un corps huileux dont la proportion s'élève en moyenne à 4 %. La majeure partie de ce produit est représentée par des alcools à points d'ébullition plus élevés que celui de l'alcool vinique.

Ces alcools ont reçu quelques applications

<sup>(1)</sup> Voyez Agenda du chimiste, 409 (1841) deux tables : 10 des points d'ébullition de l'alcool aqueux; 20 des points d'ébullition de l'alcool aqueux, le thermomètre étant plongé dans le liquide.

dans la fabrication des vernis. Ils sont tous liquides et dissolvent assez bien certaines résines.

Voici les points d'ébullition de ces liquides ainsi que les densités respectives :

34. Acétone (C<sup>3</sup>H<sup>6</sup>O). — L'industrie est parvenue à l'isoler de l'alcool méthylique brut. A été proposée pour dissoudre certaines résines (Wiederhold).

Liquide incolore : très mobile. Inflammable, à odeur éthérée spéciale. Bout à 56°, 3. D = 0,792. Soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau en toutes proportions.

35 Éther (C<sup>4</sup>H<sup>10</sup>O). — En raison de sa grande volatilité, ce liquide n'a reçu qu'un emploi très limité dans la fabrication des vernis.

Il résulte de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool.

L'industrie le livre à plusieurs états de concentration. L'éther marquant  $62^{\circ}$  Baumé convient bien comme solvant des résines. A l'état pur c'est un liquide très mobile, incolore. Bout à  $35^{\circ}$ . D = 0.723.

Excellent dissolvant d'un grand nombre de corps et en particulier des résines.

36. Chloroforme (CHCl³). — On le prépare en chauffant au bain-marie dans un alambic un mélange de chaux délitée, d'hypochlorite de chaux et d'alcool.

Liquide incolore, mobile, à odeur éthérée suave. On devra s'assurer soigneusement de sa pureté qui laisse souvent à désirer.

# ESSENCES, HYDROCARBURES ET DÉRIVÉS

37. Essence de lavande. — L'essence de lavande cultivée (lavandula vera) est liquide, incolore lorsqu'elle vient d'être distillée. D=0,876, lévogyre. Bout à 185-205°. Soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Il existe une autre espèce d'essence fournie par la grande lavande (lavandula spica) et connue sous le nom d'essence de spic ou d'aspic, dextrogyre. Bout à 175-205°, contient du camphre du Japon.

Comme les essences de romarin, de citron, et de térébenthine, elle est en majeure partie composée de carbures isomères (C¹ºH¹⁶).

Elle s'épaissit au contact de l'air et de la lumière en perdant environ les  $\frac{9}{10}$  de son poids.

Elle forme alors un produit connu sous le nom d'essence grasse très employée en peinture sur porcelaine (§ 39).

L'essence de lavande, celle de romarin ont été proposées en mélange avec l'essence de térébenthine pour favoriser la dissolution des copals durs.

D'après Napier-Draper, l'essence de menthe, celle de cajeput jouiraient également de cette propriété.

- 38. Essence de romarin. Tirée du rosmarinus officinalis, dextrogyre. Renferme une grande quantité de camphre du Japon. Très fluide, incolore, mais se fonce en couleur par le temps. Elle s'épaissit au contact de la lumière. Bout à 150-260°, D = 0,885.
- 39. Essence de térébenthine. Cette essence, dont les variétés sont nombreuses, a une importance considérable dans la fabrication des vernis, aussi nous étendrons-nous quelque peu sur son histoire.

Elle représente le produit brut et commercial de la distillation de la térébenthine (§ 22). Cette opération se pratique en introduisant la gemme ou térébenthine dans un alambic en cuivre et en distillant doucement à feu nu. Cette manière de procéder présente des inconvénients. Le feu nuit

à la beauté de la colophane qui jaunit et même noircit par suite de *coups de feu*. D'autre part l'essence s'est colorée en jaune.

Dans les usines bien organisées on a remplacé le feu nu par la distillation à la vapeur d'eau. On consultera à ce sujet, avec fruit, les travaux de M. H. Violette.

Récemment distillée, l'essence de térébenthine est un liquide incolore qui possède l'odeur de la térébenthine. D = 0,860. Commence à bouillir à 156-157°. Mais le thermomètre monte d'autant plus haut qu'elle est plus vieille ou bien qu'elle a été distillée, sans soins, avec entraînement de colophane. Elle est en partie composée de l'hydrocarbure décrit sous le nom de térébenthène C¹ºH¹¹6 et de ses isomères et polymères. Pure, elle s'évapore sans laisser de résidu. Elle est inflammable et brûle avec une flamme éclatante et fuligineuse.

Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool absolu, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc. C'est un très bon dissolvant des graisses et des résines.

Au contact de l'air elle jaunit et s'épaissit en donnant lieu à l'essence grasse qui jouit de propriétés spéciales (§ 37).

Au siècle dernier, Tingry s'était vivement

préoccupé des propriétés nouvelles acquises par l'essence en s'épaississant spontanément.

A son avis, l'oxygène ne jouait qu'un rôle secondaire dans ce changement d'état du corps. Au nombre de ses nouvelles propriétés, il avait cru reconnaître celle de dissoudre le copal. Mais, la durée de contact des corps mis en présence étant fort longue (six mois), il y a lieu de penser, selon nous, que non seulement le carbure se polymérisait, mais que le copal lui-même (dont il ne connaissait d'ailleurs pas l'origine) subissait un commencement d'oxydation (§ 5) et devenait, par cela même, plus soluble.

A propos de l'épaississement spontané des essences de lavande, de romarin, de térébenthine, nous ferons remarquer que nous-même nous avons étudié ce changement d'état physique et chimique avec le térébengélène, isomère du térébenthène, extrait de l'essence d'angélique (Laurent Naudin).

Contrairement à l'opinion de Tingry, on a prouvé que l'essence de térébenthine s'oxyde très facilement en se résinifiant (Berthelot).

En 1856, Chevreul, dans son remarquable mémoire sur la peinture à l'huile, avait observé avec soin l'influence de l'essence de térébenthine sur la marche de la dessication ou plus exactement sur celle de l'oxydation de la peinture au contact de l'air.

Notons en passant que si l'essence de térébenthine n'est pas absolument indispensable pour préparer un bon vernis, sa présence dans ce dernier doit certainement en augmenter la dureté par la matière solide qu'elle dépose en s'oxydant et qui se mélange intimement avec les résines.

Théorie des vernis aux gommes dures. Sous l'action de réactifs spéciaux, le térébenthène se transforme en polymère plus ou moins condensé; colophène semi-liquide, (Laurent Naudin); tétratérébenthène solide (Riban). Ce dernier polymère est transparent, insoluble dans l'alcool. Exposé à l'air il s'oxyde et son poids augmente de 12 °/<sub>0</sub>. Les produits oxygénés ne sont pas acides.

Si l'on vient à pyrogéner ce polymère comme cela se pratique pour les copals durs (§ 6) et le succin (§ 12) ce corps se scinde en carbures moins condensés.

$$C^{40}H^{64} = C^{20}H^{32} + 2C^{10}H^{16}$$

Les produits de dédoublement sont maintenant solubles dans l'alcool. On peut donc dire avec M. Riban, appuyé des faits observés par Schiller, Schwarz, Dæpping et Rennie, que la pratique industrielle de pyrogéner les gommes (ancien procédé et appareil Violette) n'est qu'un dédoublement comparable à celui que M. Riban a constaté sur le tétratérébenthène.

On distingue dans le commerce plusieurs sortes d'essences de térébenthine qui portent différents noms:

- 1º L'essence française ou de Bordeaux;
- 2° L'essence allemande produite par la térébenthine de Venise.
- 3° L'essence anglaise, ou plus exactement américaine, que l'on désigne parfois sous le nom de pinoline.

L'essence de térébenthine peut être falsifiée par des additions de colophane ou d'huile de résine. La présence de ces corps peut être décelée par la prise du point d'ébullition. Tout ce qui passe au-delà de 190-200° peut être considéré comme étranger à la térébenthine; à moins que l'essence sur laquelle on opère ne soit très vieille; cas improbable si l'on se place au point de vue de la fabrication des vernis. Pour plus de détails consulter la note de Barbet de Bordeaux et celle de Z une.

**40**. Camphre (C¹ºH¹ºO). — Le camphre ordinaire ou aldéhyde camphique est un produit

naturel. Il a été reproduit synthétiquement par oxydation des camphènes C<sup>10</sup>H<sup>16</sup> isomères des térébenthènes.

On l'extrait de plusieurs arbres de la famille des *laurinées*, en le faisant bouillir avec de l'eau dans des chaudières disposées *ad hoc*. On le raffine par sublimation.

Pur, il se présente sous la forme d'un corps blanc, demi-transparent, élastique, difficile à pulvériser si on ne l'humecte pas d'un peu d'alcool. Odeur spéciale *sui generis*. Soluble dans l'alcool et l'éther. Fond à 175°. Bout à 204°.

Il existe un autre camphre le *bornéol* extrait du *dryobalanops camphora* qui joue, par rapport au précédent, le rôle d'alcool :

### $C^{10}H^{16}O + H^2 = C^{10}H^{18}O$

Il fond à 198° et bout à 212°.

M. Berthelot l'a extrait du succin, où il paraît exister à l'état d'éther composé.

Le camphre en solution dans l'alcool, l'éther ou l'essence aide sensiblement à la dissolution des copals dans ces véhicules.

Ce fait avait été signalé depuis longtemps (Sheldrake, 1799) et il serait naturel de penser que cette propriété dissolvante des essences de romarin, de lavande et de patchouli est due précisément à la présence de camphre dans ces huiles essentielles.

2º Huile de camphre. — Ce produit est obtenu, par distillation à l'eau, du bois du laurus camphora sur les côtes méridionales des îles Shikolku et Kuishui.

Cette huile, fractionnée dans le vide, donne une série de composés liquides (159-280°) formée d'isomères du térébenthène et de corps oxygénés (Trimble et Schrotter, Oishi, Gerhardt).

D'après Schimmel, la partie qui distille à 176° D=0,900, peut dissoudre la laque et le copal dur.

41. Benzine et homologues  $(C^nH^{2n} - 6)$ . — Pétroles d'Amérique  $(C^nH^{2n} + 2)$  — Naphtes de Russie  $(C^nH^{2n})$ . — On retire par distillation du goudron de houille un mélange d'hydrocarbures (Benzol) d'où l'on peut extraire, par fractionnement à la colonne, la benzine  $(C^6H^6)$  et quelques-uns de ses homologues supérieurs que l'on a essayé d'appliquer, depuis longtemps, à la préparation des vernis (Cook, 1812).

Les pétroles et les naphtes sont employés depuis longtemps soit purs, soit mélangés à l'essence de térébenthine pour dissoudre les gommes.

Hoffmann, dans son rapport sur l'Exposition de 1862 à Londres, avait déjà signalé ce fait. Indépendamment de leur bon marché relatif, ces hydrocarbures offrent au fabricant de vernis une gamme de points d'ébullition très étendue (15 à 280°) qui lui permet de graduer à volonté la siccativité des vernis.

M. Vibert dans son livre : « La Science de la peinture » se fait l'apôtre convaincu de la peinture et des vernis aux pétroles à l'exclusion totale de l'essence de térébenthine.

Les raisons qu'il donne de sa préférence, basée sur une longue observation, nous semblent excellentes s'il s'agit de la peinture artistique. En est-il de même pour les peintures et les vernis d'industrie, et cette exclusion totale de l'essence de térébenthine, qui jouit de propriétés oxydantes bien constatées, n'est-elle pas trop radicale?

**42**. Bisulfure de carbone (CS<sup>2</sup>). — Ce liquide sulfuré entre dans la composition des vernis au caoutchouc et à la gutta-percha.

On le prépare industriellement en faisant passer du soufre en vapeur sur du coke chauffé au rouge.

C'est un liquide incolore très mobile, d'une odeur éthérée agréable lorsqu'il est pur. Le produit commercial a une odeur fétide qu'on peut lui enlever en le laissant en contact quelques jours avec de l'oxyde rouge de mercure puis distillant au bain-marie avec un peu d'huile d'olive, D = 1,271. Bout à 46°. Très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, etc. Mélangé à l'alcool il constitue un très bon dissolvant du caoutchouc. Les meilleures proportions sont 100 parties de bisulfure et 5 parties d'alcool à 95-96°.

#### HUILES SICCATIVES

43. Généralités sur les corps gras. — Les corps gras sont tirés du règne animal et du règne végétal (suifs, graisses, beurres, huiles). L'analyse en a été faite par Chevreul. Berthelot en a opéré la synthèse. Ce sont des mélanges d'éthers glycériques.

Tous ces corps ont une densité plus faible que celle de l'eau. La tache qu'ils laissent sur le papier ne disparaît ni par le temps ni par la chaleur; on peut donc 1° les différencier des huiles essentielles dont la tache disparaît dans les mêmes conditions; 2° constater, par un rapide examen, s'il y a eu mélange des deux espèces.

Les corps gras sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à l'exception de l'huile de ricin qui s'y dissout en toutes proportions. Solubles dans l'éther, les essences, le chloroforme, les hydrocarbures.

Nous ne ferons ici l'histoire que des huiles dites siccatives qui seules nous intéressent.

44. Huiles siccatives. — En général, les huiles exposées au contact de l'air s'altèrent plus ou moins rapidement. Elles deviennent acides et prennent une saveur âcre; elles *rancissent*.

Un certain nombre perdent leur liquidité, s'épaississent et se transforment en corps résinoïdes insolubles dans l'alcool et dans l'éther; ces huiles sont dites siccatives.

Cette altération est duc à l'action de l'oxygène de l'air comme Chevreul l'a établi nettement (¹). Cette oxydation peut être accélérée en chauffant ces huiles au contact de certains corps oxydants; l'air, la litharge, le peroxyde de manganèse, etc.; ou en les agitant à froid avec certains sels de plomb ou de manganèse, ou enfin avec certains métaux en poudre fine; plomb divisé.

De Saussure pensait que la résinification des

<sup>(1)</sup> Il est juste de faire observer que Tingry (1807) bien avant Chevreul, avait dit dans son *Traité des* Vernis que « les huiles ne s'épaississent et ne se solidifient à l'air que par absorption d'oxygène » 1, 114.

huiles à l'air s'opérait sans qu'il y ait élimination d'eau et sans que le carbone fût brûlé.

Cloez infirma l'opinion de de Saussure et démontra, au contraire, que cette résinification était due à une soustraction de carbone et d'hydrogène concomitante avec une addition d'oxygène.

On lira avec intérêt les conclusions de ce travail de longue haleine; elles intéresseront certainement le peintre et le fabricant de vernis. Les voici:

- « 1° Toutes les huiles grasses, sans exception, absorbent l'oxygène de l'air et augmentent de poids, en quantités variables, pour diverses espèces d'huiles placées dans les mêmes conditions, et variables également pour une même huile soumise à l'oxydation dans des circonstances différentes.
- 2° L'élévation de la température a une influence très grande sur la rapidité de l'oxydation.
- 3° L'intensité de la lumière a une action bien manifeste sur la marche de l'oxydation.
- 4° La lumière transmise par des verres colorés ralentit plus ou moins la résinification des huiles par l'oxygène de l'air; en partant du verre incolore pris comme terme de comparaison, la décroissance d'oxydation a lieu dans l'ordre sui-

vant : verre incolore, bleu, violet, rouge, vert, jaune.

5° Dans l'obscurité, l'oxydation se trouve ralentie considérablement; elle ne commence d'abord qu'au bout d'un temps très long et, une fois commencée, elle marche moins rapidement que sous l'influence de la lumière.

6° La présence de diverses matières, le contact de certaines surfaces, accélèrent ou ralentissent plus ou moins l'oxydation.

7° Dans la résinification des huiles; il y a à la fois perte de carbone et d'hydrogène et addition d'oxygène.

8° Les diverses huiles qui s'oxydent à l'air fournissent en général les mêmes produits à savoir : Des composées gazeux acides et volatils; des acides gras et une matière insoluble solide, qui paraît être un principe immédiat défini. Les huiles oxydées à l'air ne contiennent plus de glycérine.

9° Enfin les huiles siccatives ne se distinguent pas chimiquement des huiles non siccatives; toutes renferment les mêmes principes immédiats glycériques mais dans des proportions différentes.»

Cloez n'avait émis aucune opinion sur la nature des corps solides résultant de l'oxydation des huiles. Mulder eut alors l'idée d'isoler l'acide linoléique de l'huile de lin qui représente le type des huiles siccatives. Il montra que ce corps se transformait au contact de l'air, d'abord en acide oxylinoléique, puis plus tard en une substance neutre résinoïde insoluble dans l'éther; la linoxine.

A ce sujet, on pourra consulter avec fruit l'intéressant travail de Kissing sur le changement de poids qu'éprouvent les huiles grasses exposées à l'air, ce chimiste montre que l'absorption de l'oxygène est due à un phénomène purement chimique, et non à la présence de bactéries ou de ferments organiques.

La chaleur, la lumière solaire, la présence d'oxydes métalliques et de métaux activent cette transformation.

L'action spéciale de l'oxyde de plomb aurait pour effet de séparer les acides gras solides et de donner naissance à *l'anhydride linoléique*.

Hazura, de son côté, a démontré que tous les acides liquides de l'huile de lin sont en C<sup>18</sup>.

 $\begin{array}{l} \textbf{Acide oléique} : C^{18}H^{34}O^2 \\ \textbf{Acide linolique} : C^{18}H^{32}O^2 \\ \textbf{Acide linoléique} \\ \textbf{Acide isolinoléique} \end{array} \right\} \begin{array}{l} C^{18}H^{30}O^2. \end{array}$ 

D'autre part, Bauer et Hazura ayant repris le

travail de Mulder sur l'huile de lin en ont tiré les conclusions suivantes :

- « 1° Les huiles siccatives se comportent toutes de la même façon vis-à-vis l'oxygène de l'air. La rapidité de leur oxydation ne dépend que de la proportion d'acide linoléique qu'elles renferment et paraît proportionnelle à cette quantité.
- 2° L'oxydation ne consiste pas simplement en une saturation par l'oxygène des valences libres des acides non saturés, mais bien en une substitution d'oxydryles à des atomes d'hydrogène de façon à donner naissance à des groupes alcooliques.
- 3° L'oxydation des acides siccatifs et celle de leurs sels ne présente aucune différence.
- 4° Dans l'oxydation à l'air des acides oléiques siccatifs à la température ordinaire ou à 80° il se fait, consécutivement à l'oxydation, des produits de déshydratation résineux et insolubles dans l'éther; d'où l'on peut par l'action des alcalis régénérer des acides solubles dans l'éther.
- 5° On doit admettre que les oxydations qui concourent à la dessication des huiles portent uniquement sur les acides linolique, linoléique et isolinoléique, car l'acide oléique lui-même ne donne pas de produit solide en s'oxydant à l'air.
- 6º Lorsqu'on abandonne à l'air une mince couche d'huile de lin l'oxydation porte d'abord sur la

glycérine des glycérides qu'elle renferme (oléine, palmitine, etc.); d'où résulte l'acidité croissante du produit. Il se forme, en même temps, le glycéride d'un anhydride oxylinoléique, composé envisagé par Mulder comme anhydride oxylinoléique et appelé par lui linoxine, et auquel on devrait plutôt donner le nom d'oxylinoléine ».

Réaumur, puis Chevreul, avaient observé que le plomb métallique exerçait, à la température ordinaire, une influence toute spéciale sur la vitesse de dessication de l'huile soumise au contact de l'air.

Il y a quelques années, M. Livache, en se basant sur ces anciennes observations, a proposé un procédé qui, paraît-il, aurait reçu la sanction de la pratique. Il en sera question plus loin (§ 61).

Industriellement, on *prédispose* les huiles à l'oxydation rapide au contact de l'air, en les maintenant pendant un temps plus ou moins long, soit en présence de l'oxygène de l'air, soit au contact de certaines substances métalliques.

Comme il vient d'être dit, une fraction de l'acide linoléique est convertie sous l'action de la chaleur en anhydride linoléique, tandis qu'une partie du métal du siccatif se combine avec l'acide restant et donne un sel qui augmente la dureté du produit.

Il a été établi dans la pratique, sans que l'on en connaisse bien exactement la cause, qu'une huile, vieillie en fût, donne toujours à la cuisson des produits bien supérieurs aux huiles nouvellement extraites des graines (1).

45. Huile de lin. — Cette huile est extraite par pression des graines de lin cultivé (linum usitatissimum). Avant l'extraction, la graine est abandonnée 3 ou 4 mois dans un lieu sec puis torréfiée pour détruire le mucilage sec qui recouvre sa surface. On réduit en farine et l'on soumet à la presse.

L'épuration se pratique par un battage avec 3 % d'acide sulfurique à 66%. Après vingt minutes de contact on lave à la soude puis à l'eau.

D'autres modes d'épuration ont été publiés. Ils sont basés sur l'action de l'ammoniaque, de la soude, du permanganate de potasse, du chlore (Dullo).

Les Anglais, dit-on, ne doivent leur supériorité, dans l'industrie des vernis (2), qu'aux soins

<sup>(1)</sup> L'arbre à l'huile de la Chine (elæcocca vernica) de la famille des Euphorbiacées produit des graines oléagineuses qui, soumises à une forte pression, donnent une huile incolore, presque insipide. D = 936. Cette huile est la plus siccative des huiles connues; elle se solidifie en quelques heures au contact de l'air (Cloez).

<sup>(2)</sup> Supériorité contestable actuellement, à notre avis

méticuleux apportés par eux à la préparation des huiles de lin dont le repos en cuve dépasse trois ou quatre ans.

L'huile de lin, exprimée à froid, est jaune clair ; à chaud elle est brunâtre. Elle possède une odeur particulière et une saveur très amère.

Elle ne se congèle pas à — 20°. D = 0,939, soluble dans 5 °/<sub>0</sub> d'alcool bouillant et 40 °/<sub>0</sub> d'alcool froid. L'éther et l'essence de térébenthine la dissolvent bien.

Cette huile est souvent falsifiée. L'analyse de ce corps, en mélange avec d'autres huiles, est décrite dans le traité de M. Chateau auquel nous renvoyons le lecteur.

46. — Huile d'œillette. — Cette huile est extraite par pression des graines de pavot somnifère (papaver somniferum). C'est la variété pavot noir ou coquelicot cultivée dans le nord de la France qui fournit l'huile connue sous le nom d'huile d'œillette.

Cette huile se rapproche sensiblement de l'huile d'olive par son aspect et sa saveur. Elle est presque incolore ou d'un jaune d'or pâle. D = 0,924. Se solidifie à — 18°. Elle se dissout dans 25 °/<sub>0</sub> d'alcool froid et 6 °/<sub>0</sub> d'alcool bouillant. Soluble en toutes proportions dans l'éther, l'essence de térébenthine. Elle est très siccative

mais moins que l'huile de lin. Elle est surtout employée en peinture fine.

47. Huile de noix. — L'extraction de cette huile ne se fait que trois mois après la cueillette du fruit du noyer royal (juglans regia). Les amandes soigneusement mondées sont soumises à froid à la pression.

L'huile vierge est destinée à la table. Elle est fluide, incolore et assez siccative. Le tourteau délayé à chaud dans l'eau bouillante et pressé à nouveau donne l'huile pour les arts; c'est l'huile dite  $tir\acute{e}e$  à feu. Elle est verdâtre, caustique et plus siccative que l'huile vierge. D=0.928.

48. Huile de ricin. — Huile de palma christi — Castor oil des Anglais. — Cette huile est un peu siccative, d'où son emploi, à raison de sa faible coloration, dans les vernis à l'alcool pour les rendre moins secs.

Elle est extraite du ricin commun (ricinus communis). Elle est incolore ou colorée en jaune d'or faible, savour fade et particulière, inodore, épaisse, filante. D = 0,969.

Soluble en toutes proportions dans l'alcool. Ce caractère la distingue de toutes les autres huiles connues.

## DEUXIÈME PARTIE

#### TECHNIQUE DES VERNIS

#### CHAPITRE PREMIER

#### GÉNÉRALITÉS

Classification des vernis. — Plusieurs causes influent sur les qualités d'un vernis. La nature des gommes, le choix plus ou moins heureux du mélange des résines, le mode de fabrication adopté, enfin les soins généraux apportés à l'ensemble des manipulations.

Nous avons dit plus haut quelles devaient être ces qualités; nous n'avons donc pas à y revenir (§ 1).

Les propriétés physiques des résines, et en particulier la dureté, jouent un rôle tellement prépondérant, qu'on pourrait, si l'on ne voulait pas serrer la question de trop près, diviser les vernis, comme cela se fait pour les gommes, en vernis durs, demi-durs ou tendres suivant qu'on a mis en œuvre, dans leur fabrication, l'une de ces trois espèces de résines.

Cette division ne serait pourtant pas exacte, car si l'on considère la nature dure, demi-dure ou tendre de la gomme, base d'un vernis donné, pour classer ce dernier dans l'une des trois grandes divisions, on se trouve aussitôt arrêté par ce fait saillant à savoir : que le solvant employé exerce sur la qualité du vernis une influence décisive. Un exemple :

Prenons trois portions égales de copal dur soluble (pyrocopal). Dissolvons séparément chacune d'elles dans des quantités égales d'alcool, d'essence de térébenthine et d'huile de lin cuite. Nous aurons trois vernis qui, étendus et mis à sécher dans des conditions rigoureusement semblables nous donneront les résultats suivants:

N° 1. Le vernis à l'alcool sèchera le premier; mais la couche, presque incolore, n'aura qu'une faible adhérence; elle se fendillera rapidement, deviendra bientôt farineuse.

Nº 2. Le vernis à l'essence un peu plus co-

loré que le n° 1 sera moins siccatif que ce dernier. La pellicule aura des qualités d'adhérence et de solidité qui font défaut dans le n° 1.

N° 3. Le vernis à l'huile beaucoup plus coloré que les n° 1 et 2 sera le plus long à sécher, mais montrera des qualités de dureté et de solidité qui le mettront hors de pair avec les n°s 1 et 2.

Donc voilà trois vernis en apparence de composition semblable, et cependant doués de propriétés sensiblement différentes. L'alcool du vernis n° 1 s'est évaporé en laissant la gomme à nu. Dans le n° 2 l'essence de térébenthine résinifiable a laissé en s'évaporant un léger résidu visqueux (mais solidifiable par le temps) qui soude les molécules de copal entre elles. Quant à l'huile du n° 3, loin de perdre du poids, elle a absorbé l'oxygène de l'air, s'est épaissie et finalement est devenue dure elle-même sans faire perdre au copal aucune de ses qualités.

S'il faut donc prendre en sérieuse considération la valeur des propriétés physiques de la gomme, il faut tenir compte également de la nature du liquide qui a servi de véhicule, car il nous est facile de constater qu'à un changement de solvant correspond une coloration, une siccativité et une solidité différentes.

Qu'adviendrait-il si nous composions trois

vernis de la manière suivante faisant suite aux n°s 1, 2, 3, afin d'établir à nouveau une comparaison utile à connaître?

Nº 4. Alcool et pyrocopal.

N° 5. Essence de térébenthine et pyrocopal demi-dur.

Nº 6. Huile de lin cuite et copal tendre.

Comme avec les n°s 1, 2, 3, la dessication des vernis n°s 4, 5, 6 sera parallèle à la volatilité des solvants employés. Tout d'abord la dureté des pellicules correspondra sensiblement à celle des gommes mises en œuvre, mais bientôt le n° 4, bien que composé d'une gomme dure, se fendillera en très peu de temps; l'adhérence étant compromise, la couche tombera en poussière. La désorganisation du n° 5 sera plus lente que celle du n° 4, et enfin les n°s 4 et 5 auront disparu depuis longtemps que le n° 6 présentera encore une couche brillante adhérente sans être cependant très dure.

Il nous serait facile d'établir d'autres comparaisons sur une nouvelle série de vernis composés des mêmes solvants mais dans lesquels on varierait le mélange des gommes. Nous pourrions alors constater qu'il est possible de changer la qualité d'un vernis par l'introduction d'une minime quantité d'un corps qui, de prime

abord, ne semblerait devoir jouer qu'un rôle toutà fait secondaire.

Additionnons, par exemple, le n° 4 de 0,5 °/<sub>0</sub> d'huile de ricin; le vernis sèchera moins vite il est vrai, mais ce qu'il aura perdu en siccativité il le gagnera en solidité et en élasticité.

Le lecteur comprendra maintenant la complexité de la question, et quelles difficultés se dressent devant nous, lorsqu'il s'agit d'établir, parmi les innombrables formules de vernis proposées par les inventeurs, une classification rigoureuse et méthodique.

La siccativité ne peut donc plus servir à un classement quelconque, car le mélange des solvants, solubles les uns dans les autres, amène à une variation de vaporisation très grande et qu'il est facile de concevoir sans qu'il soit utile d'insister plus longtemps.

Aussi en ce qui touche spécialement les vernis à l'huile, les recettes proposées (leur nombre est infini) n'offrent-elles qu'un médiocre intérêt. Elles ne sont et ne peuvent être rapportées que comme un jalon, un point de repère destiné à marquer l'état de la fabrication à une époque donnée. Du jour, en effet, où les vieilles méthodes auront fait place à un mode rationnel de

fabrication, ces formules subiront nécessairement d'importantes modifications.

L'industrie établit, entre les vernis, les différences suivantes: Les vernis gras et les vernis à l'essence sont destinés aux objets exposés à l'air. Ils se subdivisent en vernis d'extérieurs et en vernis d'intérieurs. Les premiers, étant exposés aux intempéries, doivent présenter des qualités de premier ordre; les seconds réclament moins de solidité mais plus de durée.

Les vernis à l'essence ou à l'alcool sont d'un usage courant dans l'ébénisterie, le vernissage des tableaux, la reliure, la bimbeloterie, etc.

Faute de pouvoir établir, du moins pour le moment, un classement rigoureux, nous diviserons, comme cela s'est fait jusqu'à présent, les vernis en trois espèces :

1º Les vernis gras à base d'huiles fixes siccatives, d'hydrocarbures (térébenthine, pétroles).

2º Les vernis à l'essence à base d'hydrocarbures (térébenthine, pétroles).

3° Les vernis à l'alcool et en général aux solvants qui n'ont pas de point d'ébullition plus élevé que l'alcool à 78° (Éther, acétone, chloroforme, bisulfure de carbone, etc.).

S'il n'existe pas de règles absolues pour composer un vernis, il y a pourtant, à côté du coup d'œil exercé de l'opérateur habitué aux finesses du métier, des principes généraux indiqués, depuis longtemps, par la pratique. Ces principes seront développés, à fur et mesure, dans la partie relative à la fabrication de chacune des trois grandes espèces de vernis.

Cependant deux questions, d'un ordre plus général, peuvent dès maintenant être abordées.

50 Quelles causes concourent à rendre un vernis durable? Un vernis sera-t-il plus durable qu'un autre parce qu'il aura été composé de matières résineuses plus dures? Nous avons montré qu'il n'en était rien (§ 49).

Les oléo-résines, adjointes aux résines dans les vernis à l'alcool, la partie résinifiée de l'essence de térébenthine restant dans les vernis après leur dessication, la portion d'huile fixe oxydée, n'ont pour effet que de modifier, de ramollir les résines, de les rendre moins faciles à sécher, mais en même temps de les mettre mieux en état de résister à l'action destructive des frottements, de la lumière et des alternatives de chaleur et de froid.

On comprend donc pourquoi les vernis les plus siccatifs sont les moins durables; pourquoi les vernis les plus lents à sécher sont les plus robustes dès qu'ils ont atteint le degré de dessication qui leur convient; et, comme en tout il y a un juste milieu à garder, il est facile de comprendre qu'il faut s'arrêter à un intermédiaire afin d'obtenir à la fois un vernis assez siccatif pour ne pas rester longtemps à la poussière ou susceptible d'être enlevé par les frottements, et enfin suffisamment élastique pour ne pas se briser et se fendiller.

51. Qu'entend t on par siccativité des vernis? La volatilité du solvant est certainement la cause principale de la siccativité plus ou moins grande d'un vernis; mais la nature molle ou sèche des résines retarde ou favorise cette dessication dans une large mesure.

Et d'abord qu'entend-t-on par siccativité (¹)? D'une manière générale on dit qu'un vernis est plus siccatif qu'un autre parce qu'il sèche plus plus rapidement que celui-ci.

Mais, nous l'avons déjà dit (§ 49), la siccativité d'un vernis peut être modifiée 1° par la nature

<sup>(1)</sup> On devrait, comme l'a conseillé Chevreul pour la peinture à l'huile, convenir qu'un vernis est frais lorsque la matière s'attache aux doigts; pris lorsque la matière ne s'y attache plus, mais garde l'empreinte du doigt; sec lorsqu'il ne reçoit plus l'empreinte de la peau du doigt.

des matières qui le composent, 2° par la durée du temps qu'il mettra à sécher suivant le degré de fluidité qu'on lui aura donné.

Prenons, par exemple, un vernis gras exclusivement composé de copal dur et d'huile de lin siccative dans la proportion de deux du premier pour un du second. Ce vernis aura une siccativité quelconque. Pour la diminuer ou l'augmenter il faudra diminuer ou augmenter les proportions de copal; la proportion d'huile restant fixe. Additionnons ce vernis de 50 % d'essence de térébenthine, nous aurons un vernis qui séchera en moitié moins de temps que le premier. Il ne sera pourtant pas plus siccatif car le vernis aminci, contenant moitié moins de matières en dissolution, laissera sur la surface vernie une pellicule moitié moins épaisse que celle déposée par le vernis à l'huile pure.

Pour composer un vernis on voit donc qu'il faudra s'attacher à déterminer la composition de la pellicule laissée par le vernis, après la disparition complète du solvant volatil, comme c'est le cas général.

52. Coloration naturelle des vernis. — La coloration naturelle des vernis tient à l'état de coloration des résines elles-mêmes, à laquelle vient s'ajouter, pour les vernis gras, celle de l'huile cuite, et enfin celle résultant de la cuisson des matières résineuses par le feu nu.

· En perfectionnant les manipulations on pourrait, dans une certaine mesure, atténuer les deux dernières causes énumérées; la première cause subsistant toujours puisqu'il n'existe pas de résines absolument incolores.

Dans une caisse de pays d'origine on trouve ordinairement pour une seule sorte de gomme, quatre nuances variant du jaune clair au rouge. La quatrième nuance est formé de la pousse pour les résines tendres et des marrons pour les résines dures.

Le fabricant utilise ces quatre nuances pour en composer quatre numéros de vernis. Dans chaque genre, à égalité de composition, on obtiendra donc des vernis de même solidité mais plus ou moins foncés, suivant qu'on aura employé l'un des numéros de résine.

53. Coloration artificielle des vernis. — Vu la nature des solvants dont se composent les vernis gras et les vernis à l'essence (huile et essence), le nombre des colorants qu'on peut y introduire est assez limité. Les asphaltes, les bitumes, le noir de fumée (¹) pour les vernis noirs;

<sup>(1)</sup> A proprement parler, les compositions qui résultent de l'introduction du noir de fumée ne sont pas

la gomme-gutte, le sang-dragon, et l'aloès pour les vernis jaunes ou rouges.

Il n'en est plus de même pour les vernis à l'alcool; ce liquide et ses congénères étant un excellent dissolvant de nombre d'extraits tinctoriaux et de matières colorantes dérivées de l'aniline et homologues.

Dans ce dernier cas la gamme des couleurs est pour ainsi dire illimitée. Il en sera question aux vernis à l'alcool.

54. Nettoyage et lavages des résines. — Outre les soins apportés à bien assortir les nuances des matières résineuses, on doit encore 1° les débarrasser au couteau de toutes les particules d'écorces, de sable, de terre qui les souillent naturellement; 2° les laver à l'eau bouillante puis à l'eau froide et les faire sécher dans un endroit à l'abri de la poussière.

Lorsqu'il s'agit de vernis fins, le lavage à l'eau pure ne suffit plus, il faut faire suivre celui-ci d'un autre lavage à l'alcool ou à l'essence de térébenthine. On achèvera ainsi de dissoudre la croûte oxydée et opaque (pousse) dont chaque morceau de résine se trouve enveloppé. Avec ces soins, qui peuvent paraître méticuleux, on ob-

des vernis mais bien des peintures; le charbon n'étant soluble dans aucun véhicule.

tiendra des vernis sans doute plus chers de maind'œuvre, mais incomparablement plus bril!ants et plus durs.

D'ailleurs l'alcool ou l'essence qui ont servi à ces lavages peuvent entrer comme matières premières dans la préparation des vernis communs.

55. Principes généraux de fabrication des vernis. Matériel d'usine. — Le triage des matières fait par nuances et par ordre de dureté, comme il vient d'être dit, les résines sont prêtes à entrer en cours de fabrication.

Les vernis étant de simples dissolutions, cellesci se font à froid ou à chaud ou par fusion, suivant la nature soluble ou insoluble de la gomme.

Les vernis faits à froid sont naturellement peu colorés et, leur manipulation, extrèmement simple, n'offre aucune difficulté, puisqu'il suffit de mettre en contact, pendant un temps plus ou moins long, la résine avec le solvant. Mais, dans la généralité des cas, pour abréger on fait intervenir le bain-marie ou le bain de sable.

Les véritables difficultés de fabrication commencent avec la préparation des vernis à l'essence et particulièrement avec celle des vernis gras. Pour ces derniers, les résines doivent subir un commencement de décomposition par fusion ignée, faute de quoi il serait impossible de les incorporer aux huiles et aux essences.

C'est là le véritable écueil de la fabrication des vernis, la pierre de touche de l'habileté de l'opérateur et, il faut bien le dire, le perfectionnement capital à introduire dans cette industrie.

La fabrication actuelle des vernis comporte un matériel d'usine très simple dont la description trouvera naturellement place à chacune des trois grandes divisions adoptées dans notre classement des vernis, c'est-à-dire : 1° les vernis gras; 2° les vernis à l'essence; 3° les vernis très siccatifs dits à l'alcool.

#### CHAPITRE II

#### 1er GENRE, FABRICATION DES VERNIS GRAS

56 Généralités. — Nous l'avons déjà dit, les vernis gras sont des dissolutions de gommes dures, demi dures ou tendres seules ou en mélange entre elles dans l'huile de lin oxydée.

Ces dissolutions, trop épaisses pour l'usage, sont étendues de quantités variables d'essence de térébenthine.

La fabrication de ces vernis comprend:

1º La préparation à chaud ou à froid de l'huile siccative dans le but de porter la siccativité du corps gras à son plus haut point.

2° Le choix ou triage des gommes suivant le degré de dureté ou de coloration de ces dernières.

3º Le cassage, broyage et lavage des gommes.

4º La fusion ou pyrogénation des résines dures.

5° La dissolution des *pyrorèsines* dans l'huile et l'essence.

6° La clarification des vernis.

Examinons en détail chacune de ces opérations.

#### OXYDATION A FROID OU A BASSE TEMPÉRATURE DES HUILES SICCATIVES. VERNIS D'HUILES

57. Procédé par exposition simultanée à l'air et au soleil. — On s'est depuis long temps préoccupé d'écarter l'emploi des hautes températures dans la préparation des huiles destinées aux vernis; cet excès de calorique ayant pour effet désastreux de colorer le corps gras.

En 1723, Bonnani, dans son Traité des vernis, indiquait qu'il suffisait de faire couler, au contact de l'air, l'huile de lin le long d'une mèche de coton pour lui donner « une facilité merveilleuse à sécher ».

Réaumur citait, comme un moyen excellent (connu d'ailleurs avant lui), le long séjour de l'huile de lin dans des vases en plomb au contact de l'air.

Chevreul, de son côté, rappelait les propriétés spéciales du plomb métallique pour faire sécher la peinture à l'huile.

58 Procédés Binks aux sels de manganèse. — Ce chimiste donne les deux procédés suivants comme permettant d'obtenir une huile blanche épaisse et même solidifiée.

1° On ajoute à l'huile 2 à 6 millièmes de sulfate de manganèse (SO<sup>4</sup>Mn) et de protoxyde de plomb (PbO). Le mélange est chauffé à 60° pendant 30 minutes, puis on fait passer un courant énergique d'air dans l'huile maintenue à 35-40°. Le poids s'accroît de 3 °/<sub>0</sub> par fixation d'oxygène. Le résultat est obtenu très rapidement.

2° A 100 kilogrammes d'huile on ajoute ½ 0/0 d'hydrate manganeux (MnH<sup>2</sup>O<sup>2</sup>), on brasse et on laisse au contact de l'air un temps suffisant pour que l'hydrate se précipite au fond du récipient. On filtre. L'huile est à peine colorée. Elle devient très siccative surtout si, après ce traitement, on la laisse à nouveau s'oxyder à l'air.

On peut accélérer l'action du protoxyde sur l'huile en agitant fortement la masse à une température de 60°.

59. Procédé Liebig au sous acétate de plomb. — Liebig s'est occupé de la fabrication des vernis à l'huile. Il pensait que « l'action de l'oxygène sur l'huile, ellemême, doit être empêchée par une matière mucilagineuse; on peut se la représenter comme enveloppant les molécules d'huile et paralysant leurs propriétés d'absorber l'oxygène. »

A l'appui de son opinion, il proposait de préparer l'huile de lin de la manière suivante : On bat soigneusement à la température ordinaire 10 kilogrammes d'huile de lin avec 1 kilogramme de sous-acétate de plomb (mono-acétate triplombique C²H³O²HO,2PbO). Après clarification par le repos, l'huile est transformée en vernis. Etendue en couche mince, elle sèche en 24 heures. Ce vernis contient 4 à 5 %/0 d'oxyde de plomb. On peut encore la blanchir en l'exposant au soleil.

Si l'on veut avoir du vernis exempt de plomb, il suffit de l'agiter avec une quantité suffisante d'acide sulfurique dilué.

60. Procédé Bouis à l'oléate de plomb.— Ce procédé consiste à préparer directement de l'oléate de plomb avec de l'acide oléique et de la litharge, et à dissoudre à froid l'oléate dans l'huile de lin. On obtient ainsi des huiles siccatives incolores (1).

- 61. Procédé de M. Livache au plomb métallique en poudre. Ce chimiste a publié à diverses reprises les résultats de ses recherches sur l'oxydation des huiles siccatives par certains métaux en poudre et en particulier par le plomb.
- M. Livache ne fournit pas de détails pratiques sur son procédé; il nous est donc impossible de donner, à ce sujet, une description technique de ce mode particulier d'oxydation des huiles.

Il affirme pouvoir opérer couramment sur des charges de 100 kilogrammes d'huile de lin et être absolument maître de l'absorption à froid de l'oxygène par le corps gras siccatif et, de pouvoir obtenir ainsi une gamme de produits oxydés, y compris le produit ultime, offrant une masse élastique parfaitement sèche, plus ou moins colorée en jaune ou en brun, insoluble dans l'éther (²) (linoxine de Mulder).

<sup>(1)</sup> L'action de l'oxygène sur l'acide linolèique et ses sels étant incomparablement plus active que sur l'acide olèique et ses dérivés salins, la substitution de l'un à l'autre nous paraît indiquée.

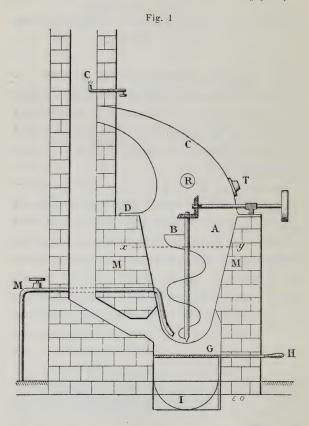
<sup>(2)</sup> M. Villon, dans son traité: Les corps gras, p. 146-147, préconise l'emploi de la méthode Livache pour la préparation des vernis incolores.

# OXYDATION OU CUISSON A HAUTE TEMPÉRATURE DES HUILES SICCATIVES VERNIS D'HUILES.

62 Appareil industriel de cuisson. — L'huile de lin, étant supposée bien épurée (§ 45), doit reposer quatre ou cinq mois au moins dans des bacs en tôle galvanisée, munis de robinets de vidange placés à quelques centimètres du fond du récipient.

Lorsqu'il s'agit de la cuire, de la dégraisser, comme on dit en terme d'atelier, on en décante une quantité suffisante du bac-réservoir dans une cuve en fer galvanisé à double enveloppe de vapeur ou bien sans enveloppe mais encastrée dans un fourneau en maçonnerie (si l'on ne dispose pas de vapeur). On porte lentement la température de cette huile à 130-140°, de manière à chasser toute trace d'eau. La masse est laissée au repos jusqu'au lendemain. Cette manipulation (qui n'est pas absolument indispensable) a pour effet de parer aux accidents par débordement (surtout si l'on opère à feu nu) lors de la cuisson avec les oxydants.

L'huile étant séchée est alors envoyée du sécheur dans un cuiseur disposé comme suit : Nous décrirons l'appareil relatif au feu nu comme étant le plus délicat à conduire (fig. 1).



A est une chaudière ayant la forme d'un cône tronqué en fonte émaillée d'une capacité de 400 litres environ (le double de la quantité d'huile à cuire; soit 200 kg) disposé dans un massifen maçonnerie MM, aménagé pour chausser au coke ou à la houille. Ce récipient est muni d'un agitateur B. La chaudière est surmontée d'un chapiteau C à rebords plats, formant joint avec la cornière D. Le bec de ce chapiteau est en communication directe avec la cheminée du sourneau. Les vapeurs irritantes et nauséabondes, provenant des produits de décomposition de l'huile, sont entraînées par le courant d'air et brûlées immédiatement par un bec de gaz C allumé et placé à proximité.

L'ouvrier chargé de la direction de l'opération ne se trouve donc plus exposé (comme dans l'ancien système avec récipient ouvert) à l'action des vapeurs suffocantes. Les causes d'insalubrité, par le voisinage de l'usine, se trouvent par cela même, amoindries dans une large mesure (1).

En vue de parer à tout accident (coups de feu, fuites, débordements, etc.) la grille G est mobile,

<sup>(1)</sup> On n'oubliera pas qu'une fabrique de vernis est classée, en France, dans la première catégorie des établissements insalubres.

en sorte qu'à la moindre alerte il suffit de tirer la baguette H pour permettre à la grille de basculer autour de ses charnières et faire tomber le combustible enflammé dans la cuvette I toujours pleine d'eau.

La charge de l'appareil a lieu par le trou d'homme T, la décharge par le tube syphon à robinet M toujours amorcé par la pression du liquide, dont le niveau xy, est plus élevé que la partie supérieure de la petite branche.

Deux regards en verre R, placés en face l'un de l'autre, permettent de suivre la marche de l'opération.

Pour régulariser la chauffe, toujours difficile à bien conduire, on a proposé de substituer au feu nu un bain de sable ou d'alliage fusible (Bessemer et Haywood).

Dans les usines bien organisées, le chauffage s'opère à la vapeur d'eau surchauffée à l'aide d'un serpentin placé au fond de la chaudière de cuisson (Lefebvre, Lehmann).

63. Cuisson sans oxydes métalliques, au contact de l'air seul. — 1° 200 kg d'huile de lin sont portés immédiatement à 200° et maintenus huit heures à cette température. On ajoute parfois 2 % d'étain métallique; la chauffe a lieu pendant le même temps jusqu'à fusion du métal

(228°) et est poussée jusqu'à 316° si l'on veut avoir une huile plus corsée (1).

Voici un autre mode opératoire.

2° On porte rapidement l'huile à 316° et l'on maintient cette température 6, 7 ou 8 heures suivant le degré de viscosité à obtenir (corsage). Lorsque la matière commence à s'attacher sur les bords, la cuisson est achevée. On éteint le feu et on laisse refroidir très lentement.

Si la masse tend à se boursoufler on l'arrose avec de l'huile froide cuite provenant d'une opération précédente (mais bien exempte d'essence pour écarter toute chance d'incendie). Cette observation s'adresse aux procédés de cuisson avec les oxydes ou les sels métalliques.

L'oxydation de l'huile par le concours de l'air seul fournit des huiles peu colorées. Tripier-Deveaux recommande ce modus faciendi pour les vernis gras blonds.

64. Cuisson avec litharge. - Soit d'abord

<sup>(1)</sup> Les anciens manipulateurs avaient coutume de jeter dans l'huile des tranches de pain coupé, ou des oignons pilés L'opération était achevée, lorsque ces ingrédients étaient rissolés; indice qu'on avait atteint la température nécessaire. Un bon thermomètre donnera des indications tout aussi certaines, et sera d'un maniement plus propre et plus commode.

à préparer une huile destinée exclusivement au travail des vernis gras. Voici comment on procède:

On verse dans la chaudière 200 kg d'huile sèche que l'on porte au bouillon (boutonnement) (1) pendant 3 ou 6 heures, suivant le corsage à donner à l'huile.

On ajoute alors 10 % de litharge (PbO) en poudre fine *bien sèche* et l'on continue à chauffer pendant 6 heures. On cesse le feu et on laisse reposer.

Après décantation, l'huile doit séjourner, au moins 6 mois, dans un bac en tôle galvanisée (Chevreul, Leclaire).

Certains praticiens préfèrent mettre la litharge au début de l'opération; Tripier-Deveaux n'y attache aucune importance. Il donne seulement le conseil de ménager le feu pour ne pas dépasser 200°.

Il mélange souvent la litharge avec un corps poreux (noir animal en grains, plâtre en poudre grossière) dans le but d'augmenter les surfaces en contact.

Si l'appareil dont on dispose n'est pas con-

<sup>(1)</sup> L'huile boutonne lorsqu'on perçoit de temps à autre de petites bulles venir crever à sa surface.

struit avec agitateur mécanique, on remuera très fréquemment la masse à l'aide d'une longue spatule en bois.

En raison de la grande densité de la litharge, il n'est pas inutile de maintenir cette dernière suspendue dans un sac en toile métallique à quelques centimètres du fond du cuiseur.

65. Cuisson avec litharge en mélange avec d'autres oxydants (Huile très siccative). — On prépare pour les besoins de la peinture, une huile épaisse, très colorée et très siccative. On la vend d'ordinaire dans le commerce, mélangée de son volume d'essence de térébenthine. Elle convient pour la préparation des vernis gras colorés employés en carrosserie.

Les manipulations sont les mêmes que ci-dessus (§ 64) sauf qu'on force la proportion de litharge et que le mélange est maintenu plus longtemps à 316°.

A la litharge on ajoute parfois moitié de son poids de terre d'ombre (mélange naturel d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse). Tripier-Deveaux est sûr de l'efficacité de cette substance dans la cuisson des huiles siccatives; mais il convient que l'huile, ainsi traitée, se colore en brun foncé.

La litharge peut être additionnée de minium

(PbO<sup>2</sup>, 2PbO) et de carbonate de plomb ou céruse (CO<sup>3</sup>Pb)). Voiei différentes formules:

Produits		I	2	3
Huile de lin Litharge Minium Céruse Terre d'ombre .	•	. 100k 3,5 - 2,5 1,5	100 <sup>k</sup> 3,0 1,1 2,2	100k 0,750 - 1,000 0,450

Le nº 2 est employé pour les peintures claires.

# 66. Cuisson avec péroxyde de manganèse.

— Leclaire, après Faraday, proposa l'emploi du bioxyde de manganèse.

Son procédé consiste à chauffer d'abord l'huile seule jusqu'au bouillon pendant 5 heures puis 8 heures avec 5 % de bioxyde de manganèse (MnO²) en menus morceaux suspendus, au milieu de l'huile, dans une corbeille en toile métallique (¹).

67. Cuisson au borate de manganèse. — Zienkowietz, le premier, appela l'attention sur les

<sup>(1)</sup> Chevreul, dans son important Mémoire sur la « peinture à l'huile », affirme que le péroxyde de manganèse, ayant déjà servi à une opération précédente, est beaucoup plus oxydant que le même corps qui n'a pas été en cuisson avec l'huile.

propriétés siccatives des borates, benzoates, succinates et hippurates de manganèse ou de cobalt.

Barruel et Jean firent, de cette observation pratique, l'objet d'une étude scientifique. Depuis cette époque le borate de manganèse, en particulier, est d'un usage courant en peinture (siccatif zumatique) et dans la préparation des vernis d'huiles.

Il suffit de chauffer les corps gras 10 à 15 minutes à  $316^{\circ}$  avec  $\frac{1}{1000}$  de borate. Ils deviennent jaune verdâtre.

68. Cuisson à l'oxalate de manganèse. — J. Casthelaz a décrit un procédé où l'oxalate de manganèse est substitué au borate. L'huile est chauffée à 160° avec 2 à 5 °/<sub>0</sub> d'oxalate.

En raison de la température peu élevée, l'huile devient brun clair au lieu de brun foncé comme avec le borate.

69. Guisson avec les sels de zinc. — Le sulfate de zinc fondu peut servir, en mélange, avec le plomb ou l'étain en granules, à préparer les vernis d'huile de lin.

Voici une formule :

Huile de lin				IOO kg.
Sulfate de zinc f	ond	lu		6
Etain granulé .				2,4
Plomb				2,4

- 70. Procédés avec divers oxydants. On a proposé également, et pour le même but, le chlore (Dullo), le permanganate de potasse, l'eau régale, l'acide azotique, l'air chaud, l'ozone, l'oxygène (Fordred, Pummerer, Lion, Walton, Brin); le chlorate de potasse, l'eau oxygénée, l'acide chromique (The Alboline).
- 71. Vernis d'huile d'œillette, d'huile de noix. Les procédés d'oxydation, décrits ci-dessus, s'appliquent évidemment, sauf quelques variantes, aux autres huiles siccatives; cependant l'huile de lin, en raison de ses propriétés éminemment siccatives, est, pour ainsi dire, exclusivement usitée dans la fabrication des vernis gras.

L'huile d'œillette, moins foncée, convient pour la peinture artistique. Il est donc indispensable de l'oxyder préalablement à froid (§ 57). L'huile de noix servait autrefois à la préparation des vernis ou encres fines pour impressions.

L'huile de résine (mélange d'hydrocarbures provenant de la pyrogénation de la colophane) moins chère et plus siccative lui est maintenant substituée, au moins pour la typographie à bon marché (journaux, prospectus, etc.).

72. Clarification des vernis d'huiles. — Les huiles oxydées doivent être emmagasinées dans des réservoirs en tôle galvanisée, pourvus, 1° d'un niveau d'eau, 2° de lentilles en verre formant regard, situées en face l'une de l'autre, pour juger de l'état des diverses couches de liquides, 3° d'une série de robinets espacés à des distances plus ou moins rapprochées pour pouvoir faire le soutirage.

Les huiles doivent y séjourner 4 à 5 mois au moins.

Si l'on opère sur de petites masses de liquides, les huiles seront conservées dans des flacons bien bouchés, armés d'un syphon, de façon à opérer le décantage sans remuer le fond du liquide.

Les huiles préparées à froid sont très longues à déposer. Elles doivent être gardées dans un endroit frais : à la cave par exemple.

73. Triage des gommes par nuances et par ordre de dureté. Lavage, cassage et b oyage. — Il importe de ne mettre à fondre ensemble que des morceaux de résines ayant sensiblement le même point de fusion. L'inobservation de ce soin ayant pour effet de brûler la gomme plus fusible, alors que la moins fusible est à peine liquéfiée.

1<sup>cr</sup> Procédé. — A cet effet, Tripier-Deveaux recommande de chauffer fortement sans cependant la rougir, une barre de fer poli de 5 à 6 millimètres d'épaisseur et d'essayer sur cette barre chacun des morceaux entiers dont se compose un lot de copal dur. On trouve presque toujours trois espèces que l'on met à part. La première, la plus dure, la plus infusible, grille comme le ferait de la gomme arabique. La deuxième fond, mais moins facilement que la troisième. Chacune de ces trois espèces est ensuite assortie par nuances, nettoyée au couteau aussi soigneusement que possible, et cassée en fragments, sans produire trop de poussière, à l'aide d'un couteau à poignée et à charnière, analogue au casse-sucre, et enfin layée à l'eau alcaline puis à l'eau ordinaire.

Si l'on doit recourir au pilonnage on prendra un mortier en fonte fermé à sa partie supérieure par un couvercle, ou mieux par une toile lâche attachée au pilon que l'on fait mouvoir à la main ou à la mécanique.

2° Procédé. — Ce procédé a l'avantage, sur le premier, de permettre d'opérer simultanément le nettoyage des gommes et leur séparation d'après l'ordre de dureté.

Pour cela dans 25 kilogrammes d'eau contenant 500 grammes de potasse caustique, et que l'on entretient à l'ébullition, on y jette le copal cassé en morceaux et bien assorti de nuances. On remue jusqu'à ce que la résine ne produise plus sur la paroi de la chaudière le bruit que fait un corps dur sur un métal. A ce moment on enlève toute la résine et on la jette dans un panier, plongeant dans un baquet d'eau froide. On agite avec un balai de bois assez dur. L'eau doit être renouvelée à diverses reprises. Les morceaux de copal seront séchés soigneusement soit à l'air ambiant, soit dans une étuve à basse température. Le copal devient net et brillant; on sépare alors les morceaux restés durs de ceux qui ont conservé un certain ramollissement.

Que le copal ait été traité par le second ou par le premier moyen, il faut toujours l'assortir par nuances pour former les numéros de vernis; les plus belles pour les vernis fins; les autres pour les vernis communs.

74. Pyrogénation des gommes dures. Pyrocopals. Pyrosuccin. — Les gommes copals dures, demi-dures, insolubles dans les huiles et les essences doivent, pour pouvoir être incorporées à ces véhicules, subir une préparation préliminaire.

Le vieux procédé, suivi encore dans la plupart des usines, consiste à chauffer la gomme à feu nu (vers 360°) dans un matras en cuivre jusqu'à ce qu'elle émette des vapeurs, puis à additionner cette masse fondue de quantités données d'huile *cuite* et d'essence de térébenthine.

Mais les résines étant de composition variable, leur cuisson devient extrêmement délicate à régler par un moyen aussi primitif. De là des accidents fréquents de fabrication; carbonisation de la gomme, coloration des vernis; pertes de matières par débordements et incendies.

Ajoutons que le degré plus ou moins avancé de cette cuisson influe notablement sur la qualité du vernis; si l'action du feu nu a été trop prolongée, le vernis est coloré et manque de dureté. Si, au contraire, la pyrogénation n'a pas été poussée assez loin, une partie de la résine reste insoluble.

Les anciens manipulateurs reconnaissaient parfaitement la nécessité de faire subir aux gommes dures (quelquefois à deux reprises) l'action du feu nu pour les rendre solubles dans l'huile et l'essence. D'où les noms de copal à un feu; succin à deux feux.

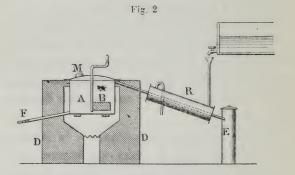
Tingry a décrit dans son Traité sur les vernis, un fourneau spécial, destiné à la fonte des gommes. Il a été abandonné en France. On le retrouve cependant avec quelques modifications dans le dispositif général, dans quelques ouvrages modernes (Andrès).

- 75. Procédé H. Violette. En 1862-66, M. H. Violette par une série de recherches scientifiques démontra : ·
- 1º Que la fabrication empirique des vernis gras, comportait une perte minimum de 9 º/₀ d'essence de térébenthine par évaporation dans des vases ouverts, et de 25 º/₀ de résines dures (copals Calcutta, Bombay, Madagascar), par décomposition au contact du feu nu.
- 2° Qu'il était possible de régler pratiquement la pyrogénation des résines dures, de manière à ne pas dépasser la température nécessaire pour les rendre solubles, et par conséquent à ne subir qu'une perte insignifiante sur le poids des matières premières.
- 3° Qu'en appliquant sa méthode à la fabrication des vernis gras et, dans une mesure plus restreinte, à celles des vernis à l'essence, on supprimait, tout à la fois, les accidents ordinaires de fabrication (§ 74), les inconvénients touchant l'insalubrité de cette fabrication, et enfin les pertes en essence.
- M. H. Violette a décrit, dans son *Traité des Vernis*, trois appareils industriels destinés à la pyrogénation des gommes dures. Nous parlerons simplement de celui qui nous paraît être le plus pratique, le plus convenable, en un mot, à être

mis dans les mains d'un ouvrier [intelligent. Nous savons d'ailleurs qu'il a reçu diverses applications en Allemagne.

Cet appareil (fig. 2) se compose d'un récipient cylindrique A en cuivre argenté intérieurement (1) de 1 mètre de diamètre sur 0<sup>11</sup>,7 de hauteur avec agitateur B.

Ce cylindre, placé dans un fourneau en maçon-



nerie DD, communique par la partie supérieure, au moyen d'un tube de dégagement, avec le réfrigérant R et le vase E destiné à recevoir les produits de condensation.

Un tube de coulée F, fermé simplement par une tige en bois permet de vider le cylindre.

<sup>(1)</sup> Et non en fer qui colorerait les gommes en noir foncé.

L'introduction de la résine se fait par l'ouverture M.

Le cylindre argenté reçoit une charge de 100 kilogrammes de copal. L'écoulement de l'huile de copal guide l'ouvrier dans la manœuvre du feu que l'on doit conduire avec ménagement. Une quantité d'huile, correspondant au quart environ du poids de la résine, signale la fin de l'opération.

La résine, soumise au feu, doit être continuellement agitée.

Le succès de l'opération dépend du soin avec lequel on maintient la température au degré voulu; 360° pour les gommes dures, 230° pour les gommes demi-dures.

C'est là, il faut bien le dire et M. Violette le reconnaît lui-même, le point délicat de cette méthode.

La vapeur d'eau surchauffée, qu'on est arrivé à bien régler industriellement, pourrait être essayée à l'aide d'un serpentin plongé dans la matière même à pyrogéner.

Cet essai a été fait, mais sous une autre forme, par M. Violette. Le copal est soumis directement à un courant de vapeur d'eau surchauffée; l'huile est entraînée mécaniquement et peut être séparée de l'eau qu'elle surnage. En attendant qu'on ait trouvé un solvant, simple ou composé, capable de dissoudre toutes les gommes dures sans altérations quelconques ni pertes de poids, but de toutes les recherches dans cette voie depuis cent ans, on ne peut que souhaiter au procédé Violette tout le développement qu'il mérite.

Les copals et le succin ainsi pyrogénés se dissolvent sans résidu et avec facilité, même à froid, dans le mélange d'huile de lin et d'essence, ou dans l'un quelconque des deux liquides pris séparément.

La dissolution des gommes pyrogénées par le système Violette consiste à mettre simplement, et d'un seul coup, toutes les matières en présence, liquides et solides dans un récipient clos (pour éviter toute perte d'essence), muni d'une double chemise de vapeur ou d'un serpentin (¹).

76. Dissolution des résines dures à haute température et sous pression. — L'idée de dissoudre les gommes dures en autoclave, c'està-dire à une température plus élevée que le point

<sup>(1)</sup> On trouvera, dans le *Traité des vernis* de M. Violette, la description d'un digesteur spécial, voir figure à l'appui, p. 334.

d'ébullition du solvant volatil avec lequel on opère, a dû tenter bien des chercheurs.

Un succès complet, par ce moyen rationnel et élégant, permettrait d'obtenir économiquement un beau et bon vernis représentant fidèlement toutes les propriétés des résines dures.

Dès 1856, M. P. Schützenberger, notre Maître, proposait l'emploi de l'autoclave à 300° pendant deux heures; les trois corps, gomme, huile et essence étaient en présence.

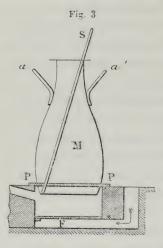
Dix ans plus tard (1866), M. H. Violette reprenait la question, et tentait de nouveaux essais dans la même voie. Il chauffait à 350-400°. La pression était d'environ 20 atmosphères. Il opérait soit sur la résine seule, soit, comme M. Schützenberger, sur le mélange des trois corps formant vernis.

Malheureusement ces tentatives intéressantes n'ont point donné les résultats qu'il était permis d'espérer. La dissolution des résines est capricieuse, incomplète la plupart du temps; ce procédé n'est donc pas encore industriel.

77. Fabrication actuelle des vernis gras aux copals durs. — Le dispositif adopté depuis longtemps est celui-ci (fig. 3): F est un fourneau en maçonnerie à ras du sol. Son diamètre est nécessairement limité par celui du matras M

qui doit le recouvrir. Un registre permet de régler le feu entretenu au charbon de bois ou mieux au coke.

Le matras M est en cuivre rouge non étamé d'une contenance de 25 à 30 litres. Sa hau-



teur moyenne est de 70 centimètres. Le fond doit être d'une seule pièce et plus épais que le corps du récipient pour écarter toute chance d'accident par coulage de matières inflammables dans le feu. Deux anses a, a', donnent la facilité de le transporter facilement.

Un panache en fer PP rivé et soudé permet de poser le récipient sur le fourneau.

On verse dans le matras 4 kilogrammes de copal dur et l'on place ce vase sur son fourneau où se trouve un feu vif. La matière décrépite, de l'eau se dégage, la résine fond. Pour prévenir toute adhérence on remue continuellement avec une spatule en fer. L'eau avant été chassée, des

vapeurs piquantes et de couleur roussâtre s'élèvent de l'orifice du matras. Lorsque toute la résine est fondue, ce que l'on sent en tâtant la matière avec la spatule, on verse 1500 à 2000<sup>57</sup> d'huile de lin *cuite* (§ **64**), chauffée à part à 150°, et l'on remue pour favoriser la dissolution.

Si les proportions d'huile et de gomme sont bonnes, une goutte du mélange chaud, déposé sur un morceau de verre froid, se fige en un bouton semi-liquide qui se laissera tirer en fils longs et souples et permettra à l'ongle d'y pénétrer facilement, comme dans la cire, sans le briser.

Dur et cassant le bouton indiquerait que la proportion de copal est trop forte, gluant serait l'indice d'un excès d'huile.

Le mélange étant supposé parfait on enlève le matras et on le porte sous le robinet d'un récipient, placé à portée, et contenant la dose d'essence de térébenthine requise, 4 à 5 kg. On laisse couler l'essence qui doit être tiède. Le vernis se refroidit (en terme d'atelier il sue). On veille attentivement à la mousse qui peut faire déborder la matière. Pour prévenir cet accident on coupe la mousse avec la spatule et s'il faut on cesse un instant le coulage de l'essence.

En tombant dans le vernis chaud une partie

de l'essence se réduit en vapeurs (perte minima  $9^{-0}/_{0}$ ) et occasionne un bouillonnement tumultueux de la masse; il devient donc inutile de remuer. Le coulage achevé si une goutte de ce vernis déposé sur un morceau de verre reste limpide (nif) le produit est bon, sinon il faut reporter le matras sur le feu et faire jeter un bouillon.

Si le vernis est trop épais (trop corsé) on ajoute un peu d'essence; s'il est au contraire trop fluide, il n'y a pas de remède, mais à la dose suivante on est averti de diminuer la quantité d'essence.

Si l'on avait un alambic à sa disposition on pourrait, à la rigueur, concentrer le vernis trop *mince* par distillation.

Le vernis achevé est passé à travers un tamis posé sur un récipient dit *refroidissoir*. Le matras est lavé avec un peu d'essence que l'on ajoute au vernis, puis l'on passe à une nouvelle cuite et ainsi de suite.

A première vue cette opération paraît assez simple à exécuter. Avec Tripier Deveaux, qui était un praticien hors ligne, nous ferons cependant les remarques suivantes :

1° Un feu trop fort a pour effet de brûler une partie de la gomme avant la fusion totale de la masse entière; de là des pertes de matière et un vernis coloré.

2° Avec un feu trop faible, le copal fait perruque, c'est-à-dire qu'au lieu de rester liquide et transparent, il devient mou et se laisse tirer en fils déliés. Pour le fondre on est obligé de chauffer plus qu'on ne l'aurait fait si l'on avait réussi de prime abord. Résultat : Vernis co'oré et peu siccatif en raison de la petite quantité d'essence qu'il exige pour être amené à consistance.

3° Les morceaux de copal, mal assortis sous le rapport de la fusibilité, donneront lieu à l'accident décrit ci-dessus (perruque). La portion la plus fusible fond d'abord, enveloppe les morceaux les moins fusibles et les empêche de fondre; la gomme est brûlée.

4° La résine copal n'a pas été suffisamment cuite, c'est-à-dire n'a pas perdu 25 °/0 de son poids au moment où l'on a ajouté l'huile chaude. La dissolution ne se fait pas, la masse devient opaque, la gomme se précipite; le vernis est à peu près perdu; on fait une galette.

Cette précipitation de la résine peut encore avoir lieu par une addition d'huile trop froide, ou bien encore si l'on verse l'essence en trop grande quantité à la fois, ou enfin si l'huile a été mal cuite et contient de l'eau. S'il n'y a qu'un *louche*, on peut parer à cet accident, assez fréquent, en repassant le vernis au feu.

- a Tous ces accidents sont d'autant plus à craindre et imminents, dit Tripier-Deveaux, que l'espèce de copal que l'on travaille se décompose plus facilement au feu.... Mais si nous connaissons ces accidents et les causes qui peuvent les produire, à quels signes on peut les reconnaître, comment on peut les prévenir et y parer, que faudra-t-il de plus pour toujours réussir? Il faudra ce que nous ne pouvons donner: l'habitude du travail, la pratique, l'expérience, beaucoup de sang-froid, de prudence et de présence d'esprit.
- 78. Clarification des vernis gras. Les cuites sont accumulées dans des réservoirs en tôle galvanisée semblables à celle que nous avons décrite aux vernis d'huiles (§ 72). On ne connaît pas de moyen véritablement pratique de filtrage rapide des vernis, on est donc forcé de les laisser reposer un temps suffisant pour les avoir limpides.

D'ailleurs il est prouvé que le temps améliore les vernis d'huiles et les vernis gras; on a donc intérêt à les garder avant de les livrer à la consommation. Les fabricants anglais les conservent, dit-on, plusieurs années.

- 79. Blanchiment des vernis gras. On a prétendu blanchir les vernis et les rendre plus siccatifs en les barbottant avec de l'air, de l'oxygène, de l'air ozonisé (Lion, Freemann, Shrader et Dumeke), nous ne saurions nous prononcer à ce sujet. Il est cependant possible de les décolorer partiellement en les filtrant à chaud sur une couche de noir animal. L'opération est longue et coûteuse.
- 80. Formules de vernis gras aux copals durs pour extérieurs. (Carrosserie, devantures de magasin, etc.).

Nº 1. — Vernis Martin (Watin), carrosserie, meubles.

Copal dur					3,334
Huile de lin cuite .					1,666
Essence de térébentine					5,000
				-	10,000

Il est fâcheux que Martin n'ait pas spécifié quelle espèce de copal il avait choisi pour composer son fameux vernis, dont certainement on a perdu la recette exacte et, ce qui est peut-être plus important, le modus faciendi.

C'est en 1737 qu'il en fit, pour la première fois, l'application au vernissage des équipages et spécialement à celui des meubles décorés préalablement de peintures artistiques. Des spécimens de ces objets, recouverts du vernis Martin, existent dans les collections de l'Etat (¹).

### Vernis Watin (carrosserie).

Produits	Nº 2	Nº 3
Copal dur	3,335 1,665 5.000	3,890 1,110 5,000 10,000

# Nº 4. — Vernis très élastique.

Copal dur							1,670 5,000 3,330
-----------	--	--	--	--	--	--	-------------------------

<sup>(1)</sup> Nous en avons vu au British Museum à Londres qui offra ent à l'œil la netteté, le brillant d'une couche de beau vernis appliqué récemment.

N° 5. — Vernis pour métaux s'appliquant à chaud.

Copal dur	, .				2,000 4,000 4.000
-----------	-----	--	--	--	-------------------------

Nº 6. — Vernis prenant un beau poli. Imitation d'écaille.

Copal dur					1,850
Térébenthine de Venise					0,450
Huile de lin cuite	٠				5,800
Essence de térébenthine					1,900
					10,000

Les pièces doivent passer à l'étuve pour les vernis n° 5 et n° 6.

81. Vernis gras aux copals demi-durs. --La préparation de ces vernis peut être calquée sur celle des vernis aux copals durs.

La pratique a montré qu'on pouvait opérer autrement :

Les copals demi-durs fondent vers 180°; c'est dire que le travail au feu présente des difficultés. On doit donc apporter toute son attention pour prévenir une pyrogénation trop avancée qui noircirait la matière et ôterait toute siccativité au vernis.

D'abord la résine est fondue et loin de chercher à éviter l'accident désigné sous le nom de perruque (§ 77) on doit au contraire le provoquer. Lorsque le copal est pris en masse et s'élève en fils au bout de la spatule, on verse de l'huile chaude, puis on transporte le matras sur un autre fourneau à feu vif dans le but de fondre aussi rapidement que possible la gomme dans l'huile. Lorsque la masse résineuse est à peu près liquéfiée, on retire du feu et l'on additionne d'essence par portions successives.

S'assurer avec la spatule si le vernis est *lou*che; en ce cas le porter sur le feu pour lui faire jeter un bouillon.

La fin de la manipulation comme ci-dessus (§ 77).

Nous ferons observer que, préparé suivant cette méthode, le copal n'est pas cuit, en d'autres termes, il n'y a eu qu'une perte insignifiante de poids. Il en résulte que le vernis, procédant d'une romme non pyrogènée, présente des propriétés différentes de celles du vernis préparé avec le pyrocopal.

En effet, le vernis est plus corsé; il supporte

un volume double d'essence; il est plus siccatif et moins coloré que celui préparé par le premier procédé (§ 77). Il est plus brillant mais n'est pas aussi solide à l'air. Enfin un caractère spécial achève de les différencier; le vernis au pyrocopal peut servir à détremper les couleurs; le second les fait durcir immédiatement.

Vernis au copal demi-dur pour intérieurs.

Produits	N° 7	N° 8
Copal demi-dur	2,670 0,660 6,670	2,870 0,460 6.670

# 82. Vernis aux copals tendres (dammars).

— Mèmes manipulations (§ 77); en observant ici qu'il est indispensable d'ajouter l'essence chauffée à 120°; sans cette précaution ou s'expose à précipiter la gomme de sa dissolution dans l'huile.

La fusion du copal tendre est difficile à conduire par suite de la basse température à laquelle il se liquéfie. On tourne la difficulté en dissolvant, d'abord à chaud dans l'essence de térébenthine, cette résine pulvérisée puis ajoutant l'huile de lin.

Nº 9. — Vernis gras aux dammars pour intérieurs.

Copal tendre ou dammar Huile de lin <i>cuite</i> Essence de térébenthine							1,400 1,700 6,900
--	--	--	--	--	--	--	-------------------------

83. Vernis gras au succin pour extérieurs. — Tout ce qui vient d'être exposé, au sujet de la fabrication des vernis gras au copal, peut s'appliquer à celle des vernis gras à la gomme succin. Toutefois, au lieu de cuire le succin à feu nu et d'incorporer tout de suite l'huile, alors que la matière est encore fondue, on opère la fusion ignée dans une bassine en cuivre et on coule sur une plaque. Après refroidissement on pulvérise le *pyrosuccin*, puis on le dissout dans l'huile additionnée d'essence. Cette dissolution se fait très aisément sur un feu doux.

Certains karabés exigent deux fusions successives; (karabé deux feux).

La méthode Violette s'applique au succin (§ 75). Les vernis à l'ambre jaune, plus colorés que ceux aux copals, sont d'excellents produits d'extérieurs. Ils sont très résistants mais un peu moins siccatifs.

Vernis au succin p	nour extérieurs
--------------------	-----------------

Produits	N° 10	N° 11	N° 12
Pyrosuccin	2.380	4.445	2,000
	1.900	4.445	6,000
	5,720	1,110	2,000

Le n° 11 se sèche à l'étuve. Le n° 12 est flexible.

**84.** Vernis gras mixtes. — Les vernis gras sont souvent composés de plusieurs espèces de résines, dures, demi-dures, tendres.

Associé aux copals durs, le succin donne des vernis remarquables par leur solidité et leur élasticité. Ils supportent bien le poli, surtout si les pièces ont passé au four.

Ces vernis mixtes au succin et au copal doivent se préparer en deux temps; c'est-à-dire que, vu la différence dans les points de fusion des deux résines, les vernis purs sont faits séparément, copal d'une part, succin de l'autre, puis mélangés à chaud.

S'il s'agit d'y incorporer des gommes tendres; mastic, sandaraque, etc., on opèrera la dissolution comme il est dit plus loin (§ 102), puis l'on fera le mélange avec les vernis aux résines dures.

Si le copal a été préalablement fondu, comme on procède avec le succin (§ 83), la préparation de ces vernis est des plus simples puisqu'il suffit de mettre toutes les matières en présence; gommes, huile et essence.

Vernis d'extérieurs au copal et au succin.

Produits	N° 13	Nº 14	N° 15
Copal	3,750	5.625	1,875
	3,750	1,875	5,625
	1,660	1,660	1,660
	0,840	0,840	0,840

Vernis d'intérieurs au copal, au succin, et à diverses résines tendres.

Produits	N° 16	N° 17	N° 18
Copal	3,600 // 0,400 // // // 2,600 3,400	3,030  " " " " 0,910 1,660 4,400	" 2.920 " 0.580 0.350 0,290 1,600 4.260
	10,000	10,000	10,000

85. Vernis gras noirs dits vernis du Japon. — Traitement des asphaltes et des bitumes (carrosserie). — Les asphaltes et les bitumes sont les colorants pour ces vernis spéciaux. Ils doivent être, autant que possible, débarrassés des parties liquides et volatiles qu'ils contiennent toujours; ces dernières, en effet, ont le double inconvénient de communiquer une odeur désagréable aux vernis et de retarder leur dessication.

Dans ce but, on les chausse, sur un seu doux dans une marmite en sonte. On remue la masse pour activer l'opération. La concentration achevée, on verse la matière liquide sur une plaque de sonte et on pulvérise grossièrement.

Si ces bitumes sont préparés pour les vernis gras on ajoute, vers la fin de l'opération, en mélangeant intimement, 20 kilogrammes d'huile de lin siccative bouillante pour 10 kilogrammes de matière sèche.

Si l'on veut préparer ce qu'on appelle la teinture de bitume pour les vernis à l'essence, à la place d'huile on verse 20 kilogrammes d'essence de térébenthine chaussée à 150°. Un long repos est nécessaire ponr avoir une teinture limpide.

Ces bitumes ainsi préparés s'associent parfaitement au caoutchouc et à la gutta-percha pour donner à la fois des vernis noirs et souples. Ils se mélangent intimement avec les vernis gras de toutes espèces.

Le résidu noir provenant de la distillation à feu nu du goudron de houille (asphalte de gaz) peut également servir, mais il est indispensable qu'il ait été chauffé assez haut pour être complètement débarrassé des huiles lourdes qui abaisseraient la siccativité des vernis dans lesquels ils entreraient en composition.

Pour la préparation de ces vernis, voyez § 84. L'incorporation des bitumes se fait soit directement, soit en prenant l'essence de térébenthine comme intermédiaire.

Nº 19. - Vernis voir pour intérieurs.

			===	==	 		 	1	
Pyrosuccin .									0,220
Sandaraque.					٠				0,220
Mastic							•		0,220
Térébenthine o	le	V	eni	se				-	0,880
Colophane .									0.220
Laque						٠			0,220
Asphalte									0,880
Huile de lin cu									3,640
Essence de tér	éb	en	thi.	ne					3,500
		,							10,000

Pour augmenter l'adhérence on pourrait ajou-

ter 2 à 3 % d'une solution de caoutchouc dans la benzine.

### Vernis du Japon.

Produits	N° 20 Pour ouvrage en fer Bimbeloterie.	N° 21 — Équipages	Nº 22
Copal dur	2,260 //	2,200  //  //  //  0,930  1,870  5 000  10,000	// // 1,200 0.580 2,300 0,250 5,670

Nº 23. — Vernis du Japon à l'huile de camphre.

Huile de camphre Asphalte									8,000 2,000
------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------

86. Vernis gras couleur d'or, dits vernis au four. — Ces vernis s'appliquent spécialement sur les métaux et se font sécher au four. Ils sont à

base de succin et de copal et colorés par de la gomme-gutte, de l'aloès, du sang-dragon, du rocou ou de l'acide picrique dissous dans l'essence de térébenthine.

Nº 24. — Pyrocopal ou pyrosuccin. Résine laque Huile de lin cuite Essence de térébenthine .			2,364
--	--	--	-------

On fond d'abord la gomme laque à laquelle on ajoute le succin pulvérisé, l'huile de lin, puis l'essence lorsque le mélange fondu est un peu refroidi.

On additionne de 50 grammes de rocou et d'une même quantité de sang-dragon, dissous dans l'essence, par kilogramme de vernis. On peut également colorer avec 10 à 15 grammes d'acide picrique.

87. Vernis gras mordants à l'or ou mixtion. — Ces vernis spéciaux servent à préparer sur les objets les endroits qui devront subir une application de métaux en feuilles (or, argent, étain) ou bien une décoration en peinture.

Le meilleur des mordants, d'après Tripier-Deveaux, serait l'huile de lin très siccative (§ 65) additionnée d'un peu de vernis au copal dur.

#### Voici la formule de Tingry:

Nº 25 Huile de lin très siccative			5,555
Térébenthine de Venise .	•		2,775
			.,,
Jaune de Naples		-	1.670
		1.	
			10,000

On peut faire intervenir le caoutchouc pour augmenter l'adhérence de la composition. Le caoutchouc, découpé en menus morceaux, est dissous dans l'huile de naphte. Le vernis gras est ajouté à chaud.

Naphte								2,000 6,660
Vernis	gras a	au (	сор	al	(80	))	•	1,340

88. Essai pratique des vernis gras. — On procède de la manière suivante : On donne une couche de bon vernis noir à une plaque de tôle ou de bois bien sec. Après dessication complète, la plaque est divisée en autant de bandes qu'on a d'espèces de vernis à essayer. Chaque bande numérotée reçoit le vernis qui lui est destiné. On laisse sécher à fond à l'abri de la poussière, puis la plaque est fixée contre un mur à

l'extérieur en pleine exposition au midi. Au bout de quinze jours, les mauvais vernis présenteront des traces manifestes de gerçures.

La même épreuve peut être tentée avec fond blanc, jaune, bleu, rouge, etc. Cinq ou six semaines suffisent pour démontrer quels sont les vernis qui changent le plus vite la teinte des couleurs.

## CHAPITRE III

## 2° GENRE, FABRICATION DES VERNIS A L'ESSENCE.

89. Généralités. — La plupart des résines dures (sauf le copal et le succin non pyrogénés) entrent dans la composition de ces vernis. Les résines molles pour une faible portion. Il en résulte une grande variété d'espèces de vernis répondant à des besoins spéciaux.

Ils offrent moins de solidité que les vernis gras; aussi sont-ils employés pour les travaux d'intérieurs qui n'ont pas à souffrir des intempéries tels que le vernissage des tableaux, les boiseries à l'huile, etc.

Ils sont plus fluides et plus siccatifs que les vernis gras. Ils se polissent mieux que les vernis à l'alcool; et supportent plus facilement que ces derniers les dilatations résultant des variations incessantes de température.

L'addition des vernis d'huiles, en leur donnant plus de solidité, les rend moins siccatifs.

Afin de prévenir bien des accidents de fabrication, on aura le soin de dessécher préalablement l'essence de térébenthine qui retient toujours en dissolution une certaine quantité d'eau. Cette rectification consiste à agiter l'hydrocarbure avec 5 à 6 % de chaux vive en poudre, à laisser en contact une nuit, puis enfin à distiller à feu nu ou dans un alambic à vapeur.

90. Fabrication des vernis à l'essence. — Elle se fait à froid, au bain-marie ou sur le feu nu.

La dissolution à froid n'offre aucune difficulté. Résines et solvants sont versés dans le même récipient et laissés en contact jusqu'à parfaite dissolution. On agite de temps à autre.

Le procédé au bain-marie n'est pas applicable à toutes les résines dont quelques-unes réclament la fusion ignée. L'appareil décrit aux vernis à l'alcool convient ici dans la majorité des cas (§ 102).

L'usage du feu nu est nécessaire lorsque l'incorporation à l'essence ne peut se faire qu'à l'aide de la fusion. On opère alors séparément sur chaque gomme, si les points de fusion sont très différents, et finalement on mélange les solutions entre elles pour constituer le vernis. Sinon on peut les dissoudre toutes ensemble. Nous préférons cependant opérer par dissolutions successives; on ne s'expose pas à brunir les gommes par coup de feu.

Les vernis à l'essence gagnent en vieillissant.

# 91. — Nº 27. Vernis pour tableaux (Tingry).

Mastic en larmes				2,400
Térébenthine de Venise				0,300
Camphre pulvérisé				0,005
Essence de térébenthine				7,205
			-	10,000

La dissolution se fait au bain-marie, on la hâte en ajoutant 1 kilogramme de verre pilé à la masse (1), après refroidissement on filtre au coton.

Si le vernis est destiné à des tableaux anciens ou qui ont été déjà vernis, on peut supprimer la

<sup>(</sup>¹) En grande masse, avec un appareil à agitateur le verre pilé devient inutile et même gênant.

#### 144 FABRICATION DES VERNIS A L'ESSENCE

térébenthine, ou bien si l'on veut composer un vernis meilleur marché, on fait dissoudre :

Nº 28. — Vernis bon marché pour tableaux.

Térébenthine des Vosges Essence de térébenthine							3,000 7,000
--	--	--	--	--	--	--	----------------

Eigner, conservateur du Musée Royal d'Augsbourg, a donné la formule suivante :

Nº 29. — Pyrosuccin
---------------------

92. Vernis pour luthiers. — La souplesse des vernis est la première des qualités pour instruments à corde et à archet. Il faut, en effet, qu'ils se prêtent d'une part, au travail incessant du bois et, qu'en second lieu, ils ne soient pas une gêne aux modifications du corps qu'ils recouvrent.

Tel est l'avis formulé par M. Mailand dans un travail publié en 1859 sur les anciens vernis des luthiers.

La qualité de ces vernis a une influence in-

contestée sur celle de l'instrument et il est fàcheux que les anciens luthiers italiens n'aient pas divulgué leurs recettes.

Ces vernis sont, pour les besoins, colorés en rouge ou en jaune ou avec un mélange des deux couleurs. Ces matières colorantes sont ordinairement incorporées aux vernis par l'intermédiaire de l'alcool. Or, d'après Mailand, la trop grande siccativité de ce solvant nuit aux qualités du vernis. Il propose donc de soumettre ce vernis, une fois composé, à une distillation fractionnée, de manière à chasser complètement l'alcool.

Mailand dit aussi que les essences de lavande et de romarin ont dù jouer un rôle marqué dans les anciennes préparations. Il pense que l'on pourrait trouver dans l'essence grasse (§ 39) un moyen avantageux de remplacer ces deux essences.

Vernis Mailand pour luthiers.

Produits			Nº 30	Nº 31
Mastic en larmes			0,909	1,51.
Dammar très tendre .			0,454	0.76
Essence grasse (39)	4		8,183	6,81
Huile de lin non cuite			0,454	0,91
			10,000	10,000

Dans un récipient en verre à fond large on

dispose d'abord une couche de verre pilé, puis on verse l'essence grasse et enfin le mastic; on agite, le dammar est ajouté au bout de 24 heures, après quoi on verse l'huile cuite. Repos pendant 15 jours à l'abri de la lumière et enfin filtrage au coton (§ 103).

Avant d'avoir acquis toutes ses propriétés, ce vernis doit vieillir à la cave pendant huit mois.

Quant à la coloration elle est obtenue pour le rouge par le santal, le caillatour et le sang-dragon et avec la gomme-gutte pour le jaune dont on peut modifier la teinte par les rouges précédents.

## 93. - Vernis translucide.

Nº 32.	Sandaraque en poudre.			1,190
	Térébenthine de Venise			1,710
	Essence de térébenthine			7,100
				10,000

# 94. — Vernis d'intérieurs et pour menus objets ne supportant pas la fatigue.

Produits		Nº 33	Nº 34
Dammar	•	2,880 0.960 6,160	5,000 // 5,000

## 95. — Vernis pour couleurs.

Nº 35.	Galipot choisi			0,912
	Mastic en larmes			0.452
	Térébenthine de Venise			1,360
	Essence de térébenthine			7,276
				10,000

Employé au broyage des couleurs.

# N° 36. — Vernis, dit de Hollande, pour détremper les couleurs.

Galipot en larmes
-------------------

# Nº 37. — Vernis au vert, dit vernis gras Guillot.

Arcanson. Galipot . Essence de				6		2,220 3,340
						10,000

Le prix de ce vernis étant peu élevé on a l'habitude d'y incorporer toutes les essences colorées résultant du nettoyage des ustensiles affectés à la préparation des vernis.

## 96. Vernis aux copals durs ou au succin.

— Les copals durs, demi-durs, de même que le succin, sont insolubles dans l'essence. Il faut donc agir sur les *pyrorésines* (§ **74**).

La dissolution devient extrèmement facile au bain-marie.

# 97. — Vernis pour reliures, cartes de géographie, etc.

Nº 38.	Pyrocop								5,810
	Essence	de	lava	ınde					0,700
	//	de	tére	ében	thi	ne			3,490
									10,000

## 98. - Vernis pour instruments de physique.

Nº 39. — Pyrocopal	5,110 1,220 3,670
--------------------	-------------------------

Le pyrosuccin pourrait remplacer le copal soluble. On en mettra une quantité moindre pour avoir la même dureté. 99. Vernis d'or à l'essence. — Ces vernis sont d'un emploi considérable pour communiquer l'éclat de l'or aux métaux (ferblanc, tôle), aux pièces de serrurerie en usage dans les bâtiments.

Nº 46. — Vernis d'or pour mordants (Tingry).

Mastic en larmes				1,140
Sandaraque				1,140
Térébenthine de Venise				0,257
Gomme-gutte				0,575
Essence de térébenthine				6,888
			1	10,000

Nº 41. - Vernis d'or (Tingry).

Laque en grains				0,940
Sandaraque				0,940
Sang-dragon				0,120
Curcuma				0,015
Gomme-gutt				0,015
Térébenthine de Venise				0,480
Essence de térébenthine			1	7.490
			-	10,000

L'essence grasse de lavande (§ 37) possède la propriété de dissoudre à chaud une portion de certaines variétés de copals durs pulvérisés finement. La coloration naturelle de la résine suffit pour donner une belle couleur jaune d'or.

Nº 42. — Copal Essence	jaune d'or ce de lavande. de térébenth				1,070 3,570 5,360
---------------------------	--	--	--	--	-------------------------

## 100. Vernis aux pétroles et aux naphtes.

— Ces hydrocarbures peuvent être substitués, intégralement ou par partie à l'essence de térébenthine dans les formules des vernis à l'essence et aux vernis gras.

Pour les vernis très siccatifs on prendra des hydrocarbures bouillants de 150 à 170° et de 250 à 280°, si l'on veut avoir une siccativité correspondante à peu près à celle des vernis gras.

Ces vernis sont, à proportions égales de matières solides et liquides, moins corsés que les vernis à l'essence de térébenthine; le fabricant devra en tenir compte.

#### CHAPITRE IV

## 3° GENRE, FABRICATION DES VERNIS A L'ALCOOL

101. Généralités.— L'ébénisterie, la reliure, la mécanique, la bimbeloterie, l'industrie des plumes artificielles, des capsules pour bouteilles, etc., en un mot les arts qui mettent en œuvre le papier, le cuir, le bois emploient d'énormes quantités de vernis à l'alcool.

Au nombre des vernis à l'alcool nous comprenons non seulement les produits où entre l'alcool vinique comme véhicule, mais encore ceux dans lesquels on fait intervenir des solvants très volatils dont le point d'ébullition est en général moins élevé que celui de l'alcool (78°); éther, acétone, chloroforme, etc. Les vernis de ce genre se distinguent, de ceux précédemment décrits, par une plus grande siccativité et une résistance beaucoup moindre à l'usure. On peut néanmoins leur donner plus de solidité par l'introduction, en petite quantité, de certaines substances : essences ou huiles.

Les résines solubles dans ces véhicules sont en général peu colorées, aussi les vernis du 3° genre sont-ils ou incolores ou à peine colorés.

Ces vernis, vu la nature spéciale des dissolvants, admettent une très grande variété de colorants. Ici ce ne sont plus seulement les résines naturelles; gomme-gutte, sang-dragon dont on fait usage, mais encore les matières colorantes dérivées de l'aniline dont la richesse et la variété de tons sont infinies.

Ces vernis sont presque toujours des mélanges de plusieurs espèces de résines. Celles-ci doivent être, de préférence à tout autre mode de dissolution, dissoutes séparément dans une portion de la totalité du liquide à intervenir. Ces dissolutions seront réunies à chaud et entretenues quelque temps à l'ébullition pour constituer définitivement le vernis.

S'il s'agit de mélanger une dissolution térébenthinée à une seconde à base d'alcool, on versera celle-ci dans la première en ayant soin d'opérer à 70-75° puis on portera au bouillon pendant un quart d'heure.

Cette observation s'adresse à la préparation des vernis d'or dans laquelle la solution des résines colorantes (à la concentration moyenne de  $25~^{0}/_{0}$ ) doit être faite à part.

L'alcool doit marquer 95-96°. Les autres véhicules seront, autant que possible, exempts de toute trace d'eau.

Lorsqu'on aura à composer un vernis à l'alcool on n'oubliera pas que ce liquide à 95° ne peut se charger de plus d'un tiers de son poids de résines même en choisissant la plus soluble. Cette moyenne peut évidemment s'élever si l'on fait intervenir dans la composition certaines résines molles (baume du Canada) jouant le rôle de solvant à l'égard des résines dures (sandaraque, mastic). Il devient donc inutile de préparer, à chaud, un vernis trop corsé puisque l'excédent se précipiterait par le refroidissement; le vernis louchirait.

Watin, Tingry, Cazanove et d'autres praticiens ont prétendu avoir trouvé le moyen de dissoudre directement les copals durs et le succin sans passer par le feu nu. A l'appui de leurs dires ils ont publié des recettes et un modus faciendi quelconque.

Il y a dans ce fait annoncé (par Tingry en par-

ticulier) une erreur d'interprétation explicable, si l'on reporte à l'état de la science à cette époque (1788). Si l'on examine, en effet, la composition des vernis préparés par ces expérimentateurs on remarque, tout d'abord, que l'espèce de copal sur laquelle ils opéraient n'est jamais spécifiée.

Alors ou Watin et ses continuateurs ont eu affaire à des résines solubles naturellement en partie dans l'alcool, ou ce qu'il nous paraît plus rationnel de supposer, les essais ont été faits sur des copals durs (il est vrai), mais superficiellement oxydés; cette portion de la matière étant soluble dans l'alcool principalement en présence de l'essence grasse, de l'essence de lavande polymérisée et du camphre.

Cette dernière alternative nous paraît être la vraie, car nous trouvons dans toutes ces recettes la mention d'un fort résidu insoluble dans l'alcool et excellent pour la fabrication des vernis gras. En d'autres termes, les vernis actuels aux copals et à l'alcool ne sont que des dissolutions d'oxyde copalique, pour nous servir de l'expression de Tripier-Deveaux à propos du procédé d'oxydation publié par Cazanove dans son brevet (1839). Ces dissolutions ne représentant pas, il s'en faut, les qualités du copal non oxydé.

L'emploi des pyrorésines (§ 74) permet de tourner provisoirement la difficulté. Alors la dissolution dans l'alcool des résines dures ainsi modifiées devient aussi simple que celle de ces mêmes substances dans l'essence (§ 96).

Sans doute les vernis à l'alcool, composés avec des résines brunies par le feu sont colorés, mais il y a lieu de supposer qu'un perfectionnement prochain permettra d'utiliser enfin les propriétés des résines telles que nous les offre la nature.

Nous l'appelons de tous nos vœux ; l'industrie sera alors dotée de beaux et bons vernis aux gommes dures.

Le camphre et, en général, toutes les essences contenant ce corps en plus ou moins forte proportion (essences de lavande, de romarin), facilitent la dissolution des résines dans l'alcool, 40 à 50 grammes de camphre suffisent; une plus forte proportion rendrait le vernis louche et farineux après sa dessication. Par le repos le vernis subit une première clarification que l'on achève, après 15 jours de repos à la cave, par une filtration au coton (§ 103).

Les vernis à l'alcool ne gagnent pas en vieillissant. Ils tournent au *gras* et se colorent en jaune; surtout si on ne les garde pas à l'abri de l'air et de la lumière dans des flacons bouchés. Le vernis devient alors de moins en moins siccatif. Il est donc indispensable de les conserver dans un endroit frais et de les emmagasiner dans des bouteilles de petites dimensions pour éviter de les déboucher trop fréquemment.

Les résines doivent être assorties par nuances, mondées et lavées avec le plus grand soin (§ 73).

La résine laque forme la base de la plupart des vernis de cette classe. Comme elle est susceptible de recevoir un beau poli, elle est très employée dans l'industrie du meuble. A l'état pur elle se fendille facilement, d'où l'obligation de la mélanger avec des résines moins sèches; pyrocopal, pyrosuccin, sandaraque, térébenthine, etc.

Elle n'est pas complètement soluble dans l'alcool. Elle s'y dissout néanmoins après un broyage sous l'eau suivi d'une longue exposition à l'air (Sohnée).

Avant d'entrer dans le travail proprement dit des vernis, elle doit subir :

1º Une purification pour la débarrasser de la cire qu'elle contient naturellement. On la traite par une lessive alcaline diluée et bouillante. On prend:

Gomme l Carbonat	e de	SC	oud	le					
Eau			٠	٠	٠	٠			2 000 p.

La laque se dissout, la cire fond, se rassemble à la surface et se solidifie par le refroidissement. On déplace la résine dissoute en acidulant la liqueur filtrée. Les grumeaux sont lavés et la masse agglomérée par fusion présente à peu près la consistance de la laque brute.

2º Un blanchiment. Au lieu de déplacer par les acides liquides (chlorhydrique acétique) on fait passer un courant lent de chlore ou d'acide sulfureux gazeux. La résine se précipite décolorée au fur et à mesure de la neutralisation de l'alcali. On recueille sur un filtre, on lave soigneusement et on fait sécher.

On a reproché à la laque blanchie d'attaquer les métaux sur lesquels on l'applique à l'état de vernis (Elsner).

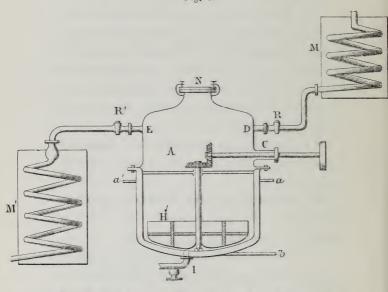
102. Fabrication des vernis à l'alcool. Appareil. — Lorsque la nature des résines le permet, la dissolution se fait à froid.

Si l'on agit sur de petites quantités, un ballon de verre chauffé au bain-marie suffit. Dans ce cas l'introduction de 15 à 20 % de sable blanc sec, aux matières à incorporer, hâte la dissolution en multipliant les surfaces en contact. Avec l'appareil à agitateur (décrit à la page suivante) le sable devient inutile et même gènant.

Si l'on opère sur de grandes masses il est indis-

pensable de recourir à un appareil disposé pour manipuler sans danger d'incendie et sans pertes de solvant.

Nous avons fait construire, pour un usage similaire à la fabrication des vernis, un appareil



(fig. 4) dont voici la description et qui s'applique parfaitement au but que l'on se propose ici :

A est un récipient en cuivre (de préférence en fonte émaillée) à double enveloppe formant à volonté, par un jeu convenable de robinets a, a', b, un bain-marie ou un bain de vapeur. Ce di-

gesteur possède 4 tubulures. 1° C avec presseétoupe pour laisser passage à l'arbre de transmission de l'agitateur H. 2° D formant joint avec le serpentin M pour les digestions à reflux. 3° E pour distiller au besoin tout ou partie du solvant. Ces deux tubulures sont à robinet R R' disposés de manière à intercepter le passage des vapeurs du solvant volatil suivant qu'il s'agit de refluer ou de distiller. 4° I pour la vidange de l'appareil lorsque la préparation est achevée. N est une ouverture fermée hermétiquement par un couvercle serré fortement sur un joint en carton à l'aide d'une vis de pression.

La description de cet appareil en indique clairement le fonctionnement; nous n'insistens donc pas.

Ce digesteur s'applique également bien à la fabrication des vernis à l'essence, mais alors étant donné le point d'ébullition de ce liquide (156°) qui correspond à 6 kilogrammes de pression de vapeur, il est indispensable de donner aux parois du récipient et à celles de la double enveloppe une épaisseur suffisante.

103. Filtration des vernis à l'alcool. — Au sortir du digesteur, les vernis sont gardés quelque temps au frais et à l'abri de la lumière. On décante soigneusement et on filtre à l'aide d'un entonnoir muni d'une couche de coton dans une partie de sa douille. L'ouverture de

l'entonnoir sera obturée à l'aide d'une planchette en bois pour éviter la concentration du ar évernis pyaporation.

104. Vernis à métaux.

Produits			N° 43	N° 44	N° 45
Laque en grains			1,150	//	0,385
Pyrosuccin		- 1	0,760	//	//
Pyrocopal		- 1	//	//	0,380
Sandaraque			//	1.120	0,640
Mastic			//	0,650	//
Elémi			//	0,335	0.640
Camphre			//	0,150	//
Gomme-gutte .			0,760	//	//
Sang-dragon .			810,0	11	0,180
Safran			0,016	//	0,010
Alcool à 95°.			7,296	7,750	7,770
			10,000	10,000	10,000

En remplaçant, pour les n°s 43 et 45, le sangdragon et le safran par une solution alcoolique concentrée de garancine, la couleur devient inaltérable.

105. Vernis d'or jaunes ou rouges. Bimbeloterie. articles de Paris. — Ces vernis trouvent un emploi considérable à la décoration de tous les menus objets de bimbeloterie connues sous le nom d'articles de Paris. D'ordinaire on les applique directement. Pour leur donner plus de solidité, la surface à décorer est recouverte préalablement d'une mixtion, ou

d'une couche de vernis à l'huile de lin, ou enfin d'un vernis à l'essence peu siceatif contenant, par exemple, une forte proportion de térébenthine.

Pour varier l'effet produit par ces vernis, on donne parfois à l'objet une couche de couleur avant le vernissage, ou bien on colore le mordant lui-même en jaune ou en rouge (acide picrique, jaune de Naples, sang-dragon).

Dans le but d'imiter la dorure à l'or mat on met en suspension une matière colorante jaune (jaune de Naples, jaune de chrome, etc.). Le copal soluble peut être substitué au succin.

Les vernis d'or rouges sont colorés simplement avec le sang-dragon.

Produits	Nº 46	Nº 47	Nº 18	Nº 49	Nº 50
G		-	0		
Gomme laque en écailles.			,		//
Pyrosuccin	1,200	//	0,900	//	//
Sandaraque	//	//	//	0.625	0,340
Mastic	//	//	//	0,300	//
Gomme laque	//	//	//	1,250	0,900
Térébenthine de Venise.	//	//	//	0,250	0.460
Aloès	//	//	//	0,075	//
Sang-dragon	0,020	//	//	//	0.360
Safran	0.030	0.030	0,070	//	//
Gomme-gutte	//	//	//	0,300	0,450
Santal	//	//	//		
Alcool à 95°		8,037	7,230	7.200	7,200
	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

Produits	Bimbel	oterie -	- Tourn	- Tourneurs - Objets en bois						
Tioduits	Nº 51	Nº 52	Nº 53	Nº 54	Nº 55	Nº 56				
Mastic en lar-										
mes	1,420	1,220	0,690	0,670	//	0,625				
Sandaraque.	0,690	0,610	0,690	0,670	0,600	//				
Elémi	//	//	//	//	0,420	//				
Gomme laque.	//	//	//	0,320	1,400	1,875				
Pyrocopal .	//	//	0,230	//	11	//				
Colophane	11	//	//	0,340	//	//				
Essence de lavande		//	0,600	//	//	//				
de Venise .	0,600	0,070	//	//	0,580	"				
Alcool à 95°.				8,000	,	7,500				
	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000				

106. Vernis pour cartonnages, étuis, découpures.

Produits	Nº 57	Nº 58	Nº 59	Nº 60	Nº 61
Gomme laque	. //	"		1,780	
Mastic	2,440		1,350 0,660	, 0	1
nise	0,250				
	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

Produits	N° 62	N° 63	N° 64	N° 65	N° 66	N° 67
Pyrocopal Gommelaque. Mastic Sandaraque .	2,500	// // 1,200	' !	1,350	" 0,630 " 1,300	// // // 1,910
Térébenthine de Venise.	//	//	//	0,050	0,150	0,460
Alcool à 95°. Ether	5,000	5,000 2,600		8,600	7.900	7,630
Essence de té- rébenthine.		//	//	//		//
	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000

On peut parfumer avec 1 ou 2 º/o d'essence de lavande ou de romarin.

On peut aussi changer la teinte des vernis, où entre la gomme laque, en prenant la résine blanchie (§ 101), ou blonde, ou rouge (§ 9).

L'addition de gomme-gutte ou de sang-dragon fait virer la teinte.

Enfin l'alcool méthylique (§ 31) peut remplacer l'alcool ordinaire; le vernis est meilleur marché et un peu plus siccatif.

On n'oubliera pas que l'introduction de l'alcool méthylique donne plus de siccativité aux vernis.

108. Vernis élastique, pour objets en osier, éventails, manches de parapluies, chaises de canne.

	Nº 68	Nº 69								
Gomme laque Sandaraque Pyrocopal . Mastic Elémi Camphre . Alcool à 95°									" 1,410 0,470 " 0,470 0,110 7,540	1,720 // // 0,480 // 7.800

## 109. Vernis pour ébénisterie, à poncer.

Produits	N° 70	N° 71	N° 72	N° 73
Sandaraque	0 720 0 720 // // //	1,440 0,420 // 0,720 //	1,500 0,500 // //	1,340 " 0,890 " 0.450 0,110
Térébenthine de Venise Alcool à 95°		0,600 7.000 10,000	8,000	// 7,210 10,000

VERNIS POUR ÉBÉNISTERIE, A PONCER 165 Autres formules pour meubles.

	F	rod	luit	,s				N° 74	N° 75
Pyrocopai Pyrosucci Mastic . Sandaraq Térébenth Alcool à c	n ue nine	de		en	· · ise	 			// 0,530 0,260 0,530 0,130 8,550
								10.0	000

Pour avoir des vernis rouges on pourra colorer avec du santal ou du caillatour.

Vernis blancs pour meubles.

Produits	N° 76	N° 77	N° 78	N° 79
Gomme laque blanchie Sandaraque Mastic Elémi Colophane Alcool à 95°	3,800 // // // // 6,200	0,870 0,430 // // 8,700	1,500 0,600 // 0,400 // 7.500	1,610 2,330 // // 1,130 1,930

On emploiera la laque blonde pour les vernis à teinte légèrement rougeâtre.

Vernis à polir.

Produits	N° 80	N° 81	N° 82
Laque en écailles	1,500	2,200	1,000
	0,600	//	//
	0,400	0,500	1,500
	//	7,300	0,500
	7,500	10,000	7,000

## 110. Vernis pour objets en corne.

No 83. — Gomme laque
----------------------

Ces résines doivent être dissoutes dans la plus petite quantité possible d'alcool.

111. Vernis noir à l'aniline pour imiter l'ébène. — Dans un litre de vernis à l'alcool n° 74 et 75, on fait dissoudre :

Nº 84. — Bleu d'aniline Fuchsine Jaune de Naphtol						0,012 0,003 0,008
---	--	--	--	--	--	-------------------------

112. Vernis flexible au celluloïd nº 85.— S'obtient par dissolution du celluloïd dans l'éther acétique ou l'alcool anhydre. On colore avec des matières colorantes d'aniline et on y mélange, à volonté, des poudres d'argent ou de bronze.

Nº 86. - Vernis très élastique, très adhérent.

Parties égales de pyroxyline et de colophane dissoutes dans un liquide composé par tiers d'alcool méthylique, d'acétate d'amyle et d'essence de térébenthine.

113. - Vernis pour tableaux.

Nº 87. —	Mastic			3,330
	l'érébenthine de Venise			0,430
	Camphre			0,130
]	Essence de térébenthine			0,180
	Alcool à 95°			5,930
			-	10,000

114. — Vernis pour étendre les couleurs.

Produits		 		N° 88	N° 89
Pyrocopal				0,310	0,480
Gomme laque				//	0,960
Colophane				//	//
Sandaraque				0,740	0.960
Mastic				0,310	//
Térébenthine de Ver	nise			0,550	//
Alcool à 95°				8,090	7.600
				10,000	10,000

### 115. Vernis pour l'aquarelle. - nº 90

Sandaraque.	•	٠	٠	٠	٠	٠	٠,	٠	٠	2,680
Mastic										0,240
Elémi										0.070
Térébenthine	de	V.	ni	se						0.970
Alcool à 95°.										6.040
· ·										10,000

# 116. Vernis pour clichés photographiques - nº 91.

Gomme laque
-------------

117. Vernis à l'alcool méthylique, au chloroforme, à l'acétone. - Rien ne s'oppose à ce que, dans les formules de vernis données ci-dessus, l'alcool vinique ne puisse être remplacé par l'alcool méthylique, par l'acétone ou ensin par le chlorosorme. Mais on retiendra que ces vernis auront plus de siccativité que les premiers.

Même observation à propos de l'emploi des mélanges d'alcools (homologues supérieurs de l'alcool vinique) et d'hydrocarbures dont l'usage tend à se généraliser pour les vernis communs.

118. Vernis colores. — Les vernis de la 3° classe admettent, en raison de la nature des solvants, un nombre assez considérable de matières colorantes tirées du règne végétal (extraits tinctoriaux) ou produites artificiellement (couleurs d'aniline).

Toutes les couleurs, dont nous donnons la liste plus bas, sont solubles dans l'alcool et ses homologues; quelques-unes seulement pourraient entrer en composition dans les vernis gras et les vernis à l'essence.

On devra tenir compte de la solidité de la couleur à l'air et à la lumière. Ainsi l'alizarine et la garancine sont des couleurs solides; le carthame et le safran se décolorent assez rapidement au soleil.

Les extraits tinctoriaux ne donnent guère que les rouges et les jaunes, ce sont :

Rouges. — Alizarine, garancine, campèche, cochenille, carthame, orcanette, orseille, santal.

Jaunes. — Bois jaune, curcuma, fustel, gaude, quercitron, rocou, safran.

Les couleurs d'aniline sont infiniment plus riches et plus variées de tons que les extraits. Elles présentent une gamme complète qu'il est possible de faire varier encore par des mélanges entre elles.

Voici la liste de quelques couleurs d'aniline solubles dans l'alcool.

Rouges. - Fuchsine, éosine, safrosine, primerose à l'alcool, rouge de Magdala, lutécienne, coralline, azaléine.

Oranges. — Mandarine à l'alcool, orangé II. orangé IV.

Jaunes. - Jaune d'aniline, chrysoïdine, lutéoline, acide picrique, jaune de Martius.

Verts. - Vert de méthylaniline, vert malachite, céruléine.

Bleus. - Bleu de Lyon, bleu de phénylamine, bleu de méthylène, bleu verdâtre, bleu de chinoléine.

Violet. - Violet benzylé, violet de Paris, violet hexaméthylé, induline.

L'introduction de ces couleurs dans les vernis se fait à chaud ou à froid en additionnant ces derniers avec des solutions titrées de colorant.

On aura soin de tenir le vernis à colorer un peu plus épais qu'il n'est nécessaire pour compenser le surplus de l'alcool qu'on est forcé d'y introduire avec le colorant.

Si après la coloration du vernis celui-ci se trouvait un peu mince, il suffirait de le remettre à l'alambic et de distiller une partie de l'alcool jusqu'à concentration suffisante.

Pour obtenir des vernis donnant des couleurs pures, les résines doivent être triées très soigneusement. On comprend que, dans ce cas, il soit absolument indispensable de ne faire usage que de résines incolores ou très peu colorées ou enfin blanchies artificiellement.

- 119. Vernis à l'éther. A proprement parler, les vernis à l'éther pur, étant trop siccatifs, sont sans applications. Ce liquide ne peut être utilisé qu'en mélange avec les alcools ou les hydrocarbures (§ 107).
- 120. Vernis au caoutchouc. Les dissolutions pures de caoutchouc et de gutta-percha dans le sulfure de carbone, les hydrocarbures, l'éther, le chloroforme, ne sont pas, d'après la définition que nous avons donnée, de véritables vernis. Ils manquent de transparence, d'éclat et sèchent lentement. Mais ils possèdent, par contre, des propriétés que l'on chercherait en vain dans les vernis aux résines. Ils sont imperméables, élastiques, adhérents et non conducteurs de l'électricité. Mélangés aux vernis gras et aux vernis à l'essence ils communiquent à ces derniers une partie de leurs précieuses propriétés.

Pour les vernis souples, par exemple, le caoutchouc a été, avec raison, proposé pour corriger le peu de flexibilité des résines succin ou copals.

Le caoutchouc ou la gutta ne s'introduisent jamais directement dans un vernis, mais toujours par voie de dissolution préalable dans la benzine ou l'essence de térébenthine.

Bolley prétend, à tort selon nous, que la benzine serait le meilleur solvant du caoutchouc.

Nous préférons l'emploi de l'essence de térébenthine en autoclave à 150°. Après refroidissement, on filtre; on a ainsi une solution titrée de caoutchouc facile à manier et d'une teneur conpue.

Vernis au caoutchouc très flexible pour cravaches, cannes (Marmin).

On prépare d'abord les trois vernis suivants :

Produits				N° 1
Pyrocopal				2,800 1,400
Essence de térébenthine				5,800

Produits				N° 2
Succin				2,800 1,400 5,800

Produits				N° 3
Caoatchouc				3.300 6,700
			1	10,000

Pour les objets très flexibles comme les cravaches, on prend :

Pour les cannes, on mélange :

Vernis hydrofuge au caoutchouc nº 94:

Caoutchouc			٠		0,430
Huile de lin cuite					1,170
Huile lourde de houille.					2,800
Essence de térébenthine					5,600
				-	10,000

Une solution de caoutchouc au \(\frac{1}{10}\) dans le pétrole, ajoutée aux peintures, rend ces dernières brillantes, imperméables et les empêche de s'écailler. Pour un kilogramme de couleur, il faut 12 grammes de la solution.

#### 174 FABRICATION DES VERNIS A L'ALCOOL

Vernis au caoutchouc inattaquable par les acides (Zalewski) nº 95.

Se prépare en dissolvant du caoutchouc dans du bisulfure de carbone, saturé de soufre. S'applique au pinceau.

## 121. Vernis à la gutta-percha.

## Vernis hydrofuge nº 96.

Gutta-percha . Huile de schiste										2,500 7,500
------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----------------

# Vernis gras à la gutta-percha nº 97.

Gutta percha Bi-sulfure de					0,900 9,100
					10,000

On additionne avec 3 °/0 de vernis gras au copal n° 1.

## BIBLIOGRAPHIE

(Voir p. 191 l'explication des abréviations employées).

#### RÉSINES - VERNIS

- Andres Erwin, Em. Winkler et L. Andres. A practical treatise of the fabrication of volatile and fat varnishes, lacquers, siccatives, and sealing waves. From the german (London, 1882).
- Bailey. Appareil pour la fabrication des vernis et huiles siccatives. (Br. am. nº 277 534, 1883).
- Bamberger Max. Analyse des résines. (Mon. S. Q. 941, 1891).
- Banner. Perfectionnements dans le traitement des résines. (Br. fr. nº 188 227, 1888).
- Barbet. Sur la falsification de l'essence de térébenthine. (Rép. chim. app. I, 377, 1859).
- BARESWILL. Essai analytique des vernis. (Rép. chim. app. 444, 1863).
- Barff. Nouveau traitement des gommes et des huiles par la vapeur d'eau surchauffée. (Br. ang. nº 1517, 1878).
- Barth et Hlasiwetz. Sur les résines. (Bull. S. C. III, 203, 1865. V, 62, 1886. VI, 336, 1867).

BAUDRIMONT. — Présence du soufre dans le succin. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s I, 328).

Baup. — Sur les élémis. (J. Ph. Chim. 3me s. XX, 231, 1851).

Benedick. — Sur la gomme laque. (Mon. S. Q. 496, 1889).

Berthelot. — Sur l'essence de térébenthine. (Ann, Chim. Phy. LVIII, 426, 1853).

Berthelot et Buignet. — Sur le succin. (C. R. 606, 1860).

Berzélius. — Les résines. Traité de chimie, V, 488. 1831).

Bessemer et Haywood. — Perfectionnements à la fabrication des vernis. (Br. ang. n° 12 611, 1849).

Bloodgood. — Vernis préservateur pour carènes de navires. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XXI, 574, 1874).

Bœttger. — Préparation rapide du vernis au copal. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. VIII. 459, 1867).

Bogerts. — Vernis dit Vernis flamand pour meubles. (Br. fr. nº 88 140, 1869).

Bolley. — Vernis au caoutchouc. (Bull. S. En. Paris, 2<sup>me</sup> s. VII, 700, 1860).

Bonnani (le P.). - Traite des vernis (1723).

Booth. — Vernis noir à l'aniline. (Br. ang. no 1750, 1877).

BOROWSKY. — Vernis au succin. (Br. ang. nº 3631, 1882).

BOUCHARDAT. — Distillation du caoutchouc. (J. Ph. XXIV, 454, 1838).

- Sur les modifications moléculaires de l'essence de térébenthine. (C. R. XX, 1836, 1845).

Boussingault. — Sur la composition du vernis du Pasto. (Ann. Chim. Phy. 2<sup>me</sup> s. 56, 216, 1834).

- Braconnot. Analyse comparée des gommes-résines. (Ann. Chim. Phys. 1<sup>re</sup> s. LXVIII, 18-77, 1808).
- Briou (DE). Vernis pour métaux. (Br. fr. nº 66 244, 1865).
- Buignet. Sur le copahu. J. Ph. Chim. 3<sup>mo</sup> s. XL, 266, 1861).
- CAMERON. Oils and varnishes. (London, 1886).
- Castley. Perfectionnements à la fabrication des vernis résineux. (Br. ang. nº 12 400, 1848).
- CAZANOVE. Dissolution de la résine copal. (Br. fr. nº 9699, 1839).
- Chiron et Gugenheim. Vernis d'équipages. (Br. fr. nº 28 127, 1856).
- CLARK. Vernis à base de pyroxyline. (Br. am. nº 466, 1883).
- Conte. Emploi du sulfure de carbone dans la fabrication des vernis. (Br. fr. nº 30 400, 1857).
- Соок. Application des carbures de houille aux vernis. (Bull. S. Enc. Paris, XI, 274, 1812).
- Dancer. Filtre pour vernis. (Br. ang. nº 2 370, 1879).

  Denter-Walker. Emploi d'un vase clos et de vapeur d'eau surchauffée dans la fabrication des vernis. (Br. fr. nº 5 499, 1847).
- DEPPING. Sur l'huile de succin. (J. Ph. Chim. 3<sup>me</sup> s. VII, 311, 1845).
- Dragendorff, Hirchsohn. Recherches des résines, Analyse chimique des végétaux. Encyclopédie chimique de Fiémy, 30.
- Dromam. Vernis et siccatifs vermifuges. (Bull. S. C., V, 507, 1866).
- Dubois. Vernis protecteur pour carenes de navires. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XXI, 240, 1874).

- Dullo. Vernis pour imperméabiliser les tonneaux. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. IV, 74, 1865).
- DUROUX. Fabrication d'un extrait de copal. (Br. fr. nº 13 4573, 1880).
- Duroziez. Copal soluble. (Guibourt. Hist. nat. des drogues simples, III, 460).
- Eigner. Vernis pour tableaux. (Br. fr. nº 67 733, 1865).
- ELSNER. Sur la résine laque. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>me</sup> s. VII, 700, 1860).
- Fahrion. Essais des vernis à l'huile de lin. Mon. S. O. 195. 1892.
- Fernandez. Sur un procédé de dissolution du copal dans l'alcool. C. R. XLIV, 992, 1857).
- Field. Vernis trés élastique et adhérent. (Br. am. nº 422 195, 1890 et nº 434 330, 1890).
- Filhol. Faits pour servir à l'histoire chimique du copal. (J. Ph. Chim. 3me s. I, 301, 507, 667, 1842).
- Fournier. Chaudière à vernis pour récupérer l'essence de térébenthine. Br. fr. nº 182 096, 1887).
- Freemann. Perfectionnements à la fabrication des vernis pour les blanchir et les améliorer. (Br. fr. nº 65 092, 1864).
- FRIEDBURG.— Sur la résine copal. (Mon. S. Q. 9 41,1891. Gallay. Les Luthiers italiens aux XVII° et XVIII° siècles, in-12, 1879. Il y a, réimprimé avec de très bonnes notes, l'ouvrage rarissime de l'abbé Sibire: La Chélonome ou le Parfait-luthier, in-12, 1806.
- Gasquet et Boisselin. Vernis souple. (Br. fr. nº 46 210, 1860).
- GÉRARD. Vernis pour fils de galvanomètres. (Bull. S. Enc. Paris, 4<sup>me</sup> s. I, 219, 1886).

- GERHARDT. Sur l'huile de camphre. (Traité de chimie, III, 691).
- Germot et Rivière. Produits provenant de la dissolution intégrale des gommes dures et demi-dures destinées à la fabrication des vernis. (Br. fr. nº 159 635, 1884).
- Goussen. Vernis de succin. (Br. am. nº 311 118, 1885).
- GOUDOT. Notice sur une rubiacée condaminea et sur le vernis qu'elle produit. (C. R. XVIII, 260, 1844).
- Gray. Appareils pour la fabrication des vernis. (Br. ang. nº 1947-2518; 1869-1879).
- Emploi de l'huile de ricin dans la fabrication des vernis. (Br. ang. nº 1947, 1869).
- GRIVEL. Vernis des anciens luthiers italiens. Rapport à la Société des Arts de Grenoble, (in-8, 1867).
- Guénin. Vernis à la gutta-percha et au caoutchouc. (Br. fr. nº 69 408, 1865).
- Guibert. Vernis sous-marin. (Bull. S. C. 158, 1865 et Br. fr. nº 66 030, 1865).
- Guibourt. Histoire naturelle des drogues simples. Paris, 1876.
- Guignard. Nouveau vernis par action du chlorure de soufre sur l'acide gras des huiles siccatives. (Br. fr. nº 177 859, 1886).
- Guittet. Vernis noir au brai. (Br. fr. nº 51868, 1861). Vernis gras concentrés. (Br. fr. nº 115658, 1876).
- HADFIELD. Perfectionnements à la fabrication des vernis. (Br. fr. nº 8604, 1869).
- Hartley et Blenkinsay. Nouvelle préparation pour rendre siccatifs les vernis ou peintures. (Mon. S. Q. 165, 1892 et Br. ang. 1267, 1891).

- HELM. Sur les propriétés physiques et chimiques du succin. J. Ph. Chim. 5<sup>me</sup> s. XV, 165, 1881 et XIV, 563, 1886).
- Herberger. Sur la résine sang-dragon. J. Ph. 2<sup>me</sup> s. XVII, 225, 1831).
- Hikorokuro-Yoshida. Sur la laque du Japon ou Uruschi. J. Ph. chim. 5<sup>me</sup> s. IX, 321, 1884).
- Hedfield. Perfectionnements à la fabrication des vernis. (Mon. S. Q. 127, 1879 et Br. fr. nº 860 41).
- HOFFMANN. Sur l'emploi des petroles d'Amérique dans la fabrication des vernis. (Mon. S. Q. 734, 1865). Origine de la résine copal. (Mon. S. Q. 409, 1866).
- Holtzwich. Nouvelle préparation des vernis grax. (Br. all. nº 1444, 1859).
- HOUZEAU. Sur l'absence de l'ozone libre dans l'essence de térébenthine oxydée. (Rép. chim. app. II, 153, 1860).
- Hughes. Vernis inattaquable aux acides. (Br. ang. no 4093, 1883).
- Hunt et Pochin. Purification de la colophane. (J. Ph. chim. 3<sup>me</sup> s. 3<sub>7</sub>, 23<sub>9</sub>, 1860),
- INCARVILLE (le P. d'). Sur le vernis de la Chine. Recueil des savants étrangers. (Académie des Sciences, III, 117, 1760).
- Jackson. Note sur quelques arbres à vernis de l'Inde. (Phar. J. 3me s. II, 61, 1871-72).
- Jacobsen. Sur un vernis au bitume de houille. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>mo</sup> s. XI, 47, 1864).
- Johnston. Sur la constitution des résines. (Philosophical transactions, 1839-1840, et British association Report, 1840).
- Kessler. Vernis souple et dur. (Br. fr. nº 81 782, 1888).

- LABOURET. Action de la gomme-laque sur les couleurs d'aniline. (Mon. S. Q. 107, 1870).
- LA HIRE. Traité pratique de la peinture. (Mémoires de l'Ac. des Sc., IX, 1666-1669).
- Lamb et Boyde. Mélange d'alcool amylique et d'essence de térébenthine ou de benzol pour la fabrication des vernis laques. (Br. fr. nº 204 562, 1890).
- Lampadius. Vernis pour préserver le fer de la rouille. (Bull. S. Enc. Paris 17° s. XII, 13, 1813).
- LAURANT. Sur la résine animé. (Ann. Chim. Phy. 2<sup>me</sup> s. 66, 314, 1837).
- Lecoco. Vernis à la gutta-percha. (Br. fr. nº 34 o53, 1857).
- LE COURT. Vernis hydrocarbure. (Br. fr. nº 57 108, 1863).
- Leeuw. Vernis dits dorés. [Br. fr. nº 81626, 1868]. Lefebure. — Perfectionnements à la fabrication des vernis par la vapeur d'eau surchauffée. (Br. fr.
- nº 109 390, 1875). Lehmann. — Vernis par vapeur d'eau surchauffée, (Br. fr. 182 722, 1887).
- Letillois. Sur la phosphorescence que présente le copal en fusion soit pur, soit mélangé avec de l'essence de térébenthine. (C. R. XXIX, 189, 1849).
- Lohmann. Die Fabrikation der Lacke und Firnisse. (Berlin, 1890).
- Lund-Simmonds. Résines à vernis. (Mon.S. Q. 952, 1887).
   Lunge. Préparation d'un vernis noir. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. 1X, 256, 1868).
- Macaire Princep. Sur le vernis de la Chine. (J. Phar. 2<sup>me</sup> s. XV, 525, 1829).
- Mailand. Découverte des anciens vernis employés

- pour les instruments à corde et à archet. (Bro-chure, 1859).
- Maly. Recherches sur la colophane. (Rép. chim. app. 443, 1862. Bull. S. C., I, 380, 1864. III, 297, VI, 143, 1866).
- MAQUER. Sur un moyen de dissoudre la résine caoutchouc et de la faire reparaître avec toutes ses qualités. (Mémoires de l'Ac. des Sciences, 209, 1768).
- Marmin. Vernis au caoutchouc pour objets flexibles. (Br. fr. nº 12305, 1841).
- MARRETTE. Mémoire sur la culture de l'arbre à vernis au Tonkin. (C. R., V, 449, 1837).
- Martin. Vernis ou camourlot de Guillaume Martin. (Mémoires de l'Académie, 1759).
- Mayer et Bungart. Nouveau matras pour la fabrication des vernis. (Br. am. nº 318642, 1885).
- MEREDITH. Vernis au succin pour voitures. (Br. ang. nº 3 907, 1877).
- Michon. Vernis incolore et flexible. (Br. ang. nº 42 381, 1839).
- Mikorski. Vernis inattaquable par les acides. Bull. S. C., VI, 91, 1866).
- MILES. Emploi de la vapeur d'eau surchauffée pour la fabrication des vernis. (Br. ang, nº 950,1887).
- MORAND et JADOT. Vernis imitant la porcelaine. (Br. fr. nº 12 275, 1852).
- Morel. Etude sur les produits résineux de la famille des coniféres. (Phar. J. 3me s. IX, 673, 1878-79).
- Muller. Vernis coloré aux résinates alcalins. (Br. am. nº 343 331, 1886).
- Napier-Draper. Moyen de distinguer le succin du copal. (Mon. S. Q. 798, 1863).

- NAUDIN (LAURENT). Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'essence de térébenthine. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XXXVII, 110, 1882).
- Sur l'essence d'angélique. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XXXVII. 107, 1882).
- Needham. Filtre-presse chauffé pour vernis. (Br. ang. nº 41/11, 1876).
- Nelis. Vernis pour polir les harnais et le cuir (Br. ang. nº 5055, 1878).
- NIEPCE de ST-VICTOR. Vernis pour gravures héliographiques. (C. R. XXXVII, 667, 1853).
- OISHI. Sur l'huile de camphre. (J. Ph. chim. 5<sup>me</sup> s. XII, 19, 1885).
- Parkes. Emploi du tétrachlorure de carbone et du bisulfure de carbone pour les vernis. (Br. ang. nº 1366, 1866).
- Péchade. Vernis pour fixer l'impression sur métaux. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XXII, 479, 1874).
- Pelletier. Procédé pour dissoudre les gommes élastiques dans l'éther. (Mém. de l'Institut, I, 56, 1796).
- Pelouze fils. Sur l'application de l'essence de houille aux travaux de la peinture à l'huile. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. I, 344, 1854).
- Pietzcker. Vernis a l'huile de résine. (Mon. S. Q. 286, 1892).
- Pomer. Sur les vernis. (Histoire générale des drogues simples et composés, 71, 1735).
- Ponson. Vernis au celluloïde. (Br. fr. 192 533, 1888).
- Prevost. Vernis métallique. (Br. fr. nº 79 504 1868).
- Puscher. Sur une nouvelle espèce de copal du Congo. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>me</sup> s. XIV, 728, 1867).
- Préparation d'un vernis imitant l'or pour les

- objets en laiton. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>me</sup> s. XIV, 171, 1867).
- Puscher. Vernis flexible pour tissus. (Mon. S. Q. 185, 1875).
- Reboux. Note sur le succin ou ambre jaune. (Ann. Chim. Phy. 5<sup>me</sup> s. XI, 138, 1877).
- RENNIE. Sur la gomme Kaurie de la Nouvelle-Zélande. (J. Ph. Chim. 5<sup>me</sup> s. IV, 48, 1881).
- RIBAN. Sur l'essence de téréhenthine. (Théorie des vernis). (Ann. Chim. Phy. 5<sup>me</sup> s. V. 42, 1875).
- Rostaing. Vernis, huiles, et enduits siccatifs pour tissus, fibres, cuirs. (Br. fr. nº 89 172, 1870).
- SACC. Recherches sur les résines. (Ann. Chim. Ph. 4me S. XVI, 421, 1869).
- Schiller. Sur les produits de décomposition de la résine copal. (J. Ph. chim. 3me t. XXXVII, 399, 1860).
- Schimmel. Sur l'huile de camphr., son emploi dans l'industrie. J. Ph. chim. 5me s. XVIII, 68, 1888).
- Schindler. Copal et vernis au copal. (Phar. J. 2<sup>me</sup> s. X, 89, 1850-51).
- Schmid et Erban. Analyse des résines. (Bull. S. C. 3me s. I. 685, 1889).
- Schutzenberger. Préparation des vernis gras. (Br. fr. nº 29 036, 1856).
- Schwarz. Préparation du vernis au copal. Composition du copal et son altération par la fusion. (Pharm. J. 3me s. IX, 89, 1878-79).
- Shaal. Procédé de fabrication des éthers d'acides extraits des résines, destinés à remplacer les rési-

- nes laques ordinaires telles que copal, succin, etc. (Br. fr. nº 164 486, 1886 et Br. all. 214 339, 1891).
- Sheldrake. Moyen de dissoudre le copal pour les les vernis gras. (Bibliothèque britannique de Genève, XIII, 305, 1799).
- Shrader et Dumeke. Blanchiment de l'ambre, du copal et de l'huile de lin par l'ozone. (Br. fr. 128 880, 1879).
- SIEBURGER. Vernis noir pour le fer. (Bull. S. C. 2<sup>mo</sup> s. XX, 318, 1873).
- SMITH. Perfectionnements aux gommes copals pour vernis. (Br. fr. nº 8604, 1869).
- Société générale de la chromolithe. Nouveaux vernis. (Br. fr. nº 151 613, 1882).
- Société d'Encouragement de Paris. Nouveau vernis de gomme d'Euphorbe pour protéger la coque des navires, 3me s. 7, 1880).
- Vernis d'or inaltérable à l'air et à la lumière (alisarine) (2<sup>me</sup> s. I., 570, 1854).
- Sœhnée. Moyen de rendre la résine laque soluble. (Traité de Chimie de Dumas, VII, 350).
- Springmuhl. Vernis transparent. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>me</sup> s. XVIII, 527, 1871).
- Stantien et Becker. Procédé pour décaper le succin, le copal et d'autres résines analogues. (Mon. S. Q. 199, 1892.
- Sterling. Préparation des vernis d'ambre. (Phar. J. 2<sup>mo</sup> s. 1X, 137, 1849-50).
- Testanière. Blanchiment des résines. (Br. fr. nº 125 684, 1878).
- THÉNARD. Compte rendu de l'Exposition universelle de 1855. (Mon. S. Q. 780, 1857-58).

- Тномsом (R.). Sur la résine dammar. (An. chim. Phy. 3<sup>me</sup> s. IX, 499, 1843).
- Tingry. Observations sur l'influence de la lumière pour rendre l'essence de térébenthine propre à la solution du copal de manière à en faire un vernis solide et sans couleur. (Société d'Encouragement de Genève, 1788).
- Observations sur la consistance que les huiles acquièrent à la lumière. (Journal de physique, III, 161, 1798).
- Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis. (Genève, 2 vol. 1803).
- Toop. Vernis à la pyroxyline. (Br. am. nº 384 005, 1888).
- TRIMBLE et SCHRETER. Sur l'huile de camplire. (J. Ph. chim. 5me s. XII, 19, 1885).
- Tripier-Deveaux. Traité théorique et pratique sur l'art de faire les vernis. (Paris, 1845).
- Vallet. Vase clos pour fabriquer les vernis. (Br. fr. nº 5g 6go, 1863).
- VIBERT. La science de la peinture. (Ollendorf, Paris, 1891).
- Vincent. Sur les vernis et les huiles siccatives. (Journal de la Société des Arts de Londres, 108, 1871).
- VIOLETTE. Fabrication des vernis gras au copal. Rép. chim. app., IV, 329. Paris, 1862).
- VIOLETTE. Recherches sur les résines. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. VI, 1866).
- Guide pratique de la fabrication des vernis.
- Vogel. Emploi de l'alcool amylique pour dissoudre le copal. (Mon. S. Q. 991, 1881).

- Von Pereira. Composition d'un vernis servant à délayer les couleurs pour la peinture à l'huile ou à vernir les tableaux sur toile ou les aquarelles, (Br. all. 5436, 1091-92).
- Walton. Perfectionnements dans la fabrication des résines. (Br. ang. nº 2480, 1868).
- Watts. Lavage des gommes pour vernis. (Br. ang. nº 2804, 1870).
- Watin. L'art du peintre doreur vernisseur. (Paris, 5mº éd. 1802).
- Webster. Perfectionnements dans la fabrication des vernis et huiles siccatives. (Br. aug. nº 2961, 1853).
- Welwitsch. Observations sur la gomme copal d'Angola. (Phar. J. 2<sup>me</sup> s. VIII, 27, 1866-67.
- Werner. Appareil pour fabriquer les vernis laques. (Br. fr. nº 125 042, 1878).
- Wiederhald. Emploi de l'acctone dans la fabrication des vernis. (Bull. S. C. 2<sup>mo</sup> s. II, 476, 1864).
- WIESZKOPF. Vernis pour métaux. (Bull. S. C. 2<sup>me</sup> s. XIII, 89, 1870).
- WILLIAMS. Comparaison des différentes gommes et résines. (Mon. S. Q. 550. 1889).
- Zalewski. Vernis inattaquable aux acides. (Bull. S. Enc. Paris, V, 91, 1866).
- ZIMMER. Procédé de durcissement des résines. (Br. fr. nº 162 098, 1884).
- Zingler. Emploi d'un mélange de sulfure de carbone et d'essence de térébenthine pour dissoudre le copal. (Br. fr. n° 105 016, 1874).

#### HUILES SICCATIVES

- AIGNAN. Sur une falsification de l'huile de lin. (C. R. CX, 1273, 1890).
- Alboline (The). Traitement de l'huile de lin. (Br. fr. 208 038, 1890).
- Barruel et Jean. De l'action perturbatrice qu'exercent sur les huiles siccatives certains sels métalliques ou contact de l'air et de la lumière tendant à établir par des faits l'érémacausie des huiles. (C. R. XXXVI, 577, 1853).
- BAUER et HAZURA. Sur les huiles siccatives. (Bull. S. C. 3me s. II, 750, 1889).
- BINKS. Préparation de l'huile de lin siccative. (Rép. chim. app. II, 73, 1860).
- Bouis. Préparation à froid de l'huile de lin siccative. (Dict. chim. Wurtz, III, 654).
- Brin. Oxydation de l'huile de lin par l'oxygène. (Br. fr. nº 181662, 1887).
- Casthelaz. Cuisson de l'huile de lin par l'oxalate de manganése. (Bull. S. C., L, 645, 1888).
- Cattanach. Traitement des huiles de lin et appareils. (Br. am. 134657, 1880).
- CHATEAU. Guide pratique des corps gras industriels. (Paris, 1864).
- Chenevier. De l'oxydation des huiles de lin comme procédé analytique. Mon. S. Q. 1180, 1888.
- CHEVREUL. Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile. (Ann. Chim. Phy. 3mo s. XLVII, 209, 1856).
- CLOEZ. Expériences et observations relatives à l'ac-

- tion de l'air sur les huiles. (C. R. LXI, 236, 321, 981, 1865).
- Note sur la matière grasse de la graine de l'arbre à l'huile de Chine. (Bull. S. C. XXVI, 286, 1876 et XXVII, 23, 1877).
- Dullo. Fabrication à froid de l'huile de lin siccative. (Bull. S. Enc. Paris, 2<sup>me</sup> s. XIV, 351, 1867).
- Ford. Perfectionnements à la fabrication de l'huile de lin cuite. (Br. ang. nº 380, 1854).
- FORDRED. Oxydation de l'huile de lin. (Br. ang. nº 54412, 1862).
- GÉRARDIN. Essai des huiles d'après leur degré d'oxydabilité. (Br. fr. 130 567, 1879).
- HAZURA et FRIEDREICH. Sur les acides oléiques siccatifs. (Bull. S. G. 3me s. XLVIII, 515, 1887).
- HAZURA et GRUSSNER. Sur les acides oléiques siccatifs. Bull. S. C. 3me s. III, 320, 1890).
- Hoffmann. Fabrication de l'huile de lin par le borate de manganèse. (Bull. S. En. Paris, 2<sup>me</sup> s. V. 246, 1858).
- Kissling. Essais sur le changement de poids qu'éprouvent les huiles grasses exposées à l'air. (Mon. S. Q. 124, 1892).
- Leclaire. Préparation de l'huile de lin au manganése. (Br. fr. nº 2714, 1845).
- LIEBIG. Vernis à l'huile de lin. (J. Ph. chim. 2<sup>me</sup> s. XXVI, 193, 1840).
- Lion. Oxydation des huiles. (Br. fr. nº 122 432, 1878).
- LIVACHE. Oxydation des huiles siccatives. (C. R. 230-1311, 1883, et 1167, 1891).
- Mulder. Sur les huiles siccatives. (Bull. S. C. ames. VII, 508, 1867).

- Pummerer. Oxydation des huiles (linoxine). (Br. fr. 13054, 1879).
- Réaumur. Influence du plomb sur les huiles siccatives. (Mém. de l'Ac. des Sciences, 486, 1746).
- SACC. Recherches sur les huiles grasses. (C. R. LXVIII, 100, 1869).
- Recherches expérimentales sur les propriétés des huiles siccatives. (C. R. LXXIII, 1274, 1871).
- Saussure (DE). Observations sur les substances huileuses. (Ann. Chim. Phy. 2<sup>me</sup> s. XIII, 337, 1820).
- THORPS. Sur la préparation de l'huile de lin cuite. (Mon. S. Q. 1081, 1891).
- VILLON. Les corps gras. (Tignol, 1890).
- Walton. Oxydation des huiles. (Br. ang. nº 2845, 1874).
- Wiederhold. Fabrication de l'huile de lin à chaud. (Bull. Sc. Enc. Paris. 2<sup>me</sup> s. XIV, 351, 1865).
- Winkler. Préparation d'une huile de lin très claire pour peinture. (Bull. S. Enc. Paris, 1<sup>re</sup> s. I, 307, 1860).
- ZIENKOWIETZ. Perfectionnements aux siccatifs. Siccatif zumatique. (Br. fr. nº 14 913, 1852).
- Zune. Recherche des huiles de résine dans l'essence de térébenthine. (Mon. S. Q. 984, 1892).

### EXPLICATION DES ABRÉVIATIONS

Ann. Chim. Phy. Br. all.

Br. am. Br. ang.

Br. fr.

Bull. S. C.

Bull. S. En. Paris.

C. R.

J. Ph.

J. Ph. Chim.

Mon. S. Q.

Phar. J.

Rép. Chim. app.

Annales de Chimie et de Physique. Brevet allemand.

" américain.

y anglais.
y français.

Bulletin de la Société chimique de Paris.

Bulletin de la Société d'Encouragement de Paris.

Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

Journal de Pharmacie.

" et de Chi-

Moniteur Scientifique du Dr Quesneville.

The pharmaceutical Journal and Transactions of the British Pharmaceutical conférence. London.

Répertoire de chimie appliquée.



# TABLE DES MATIÈRES

## PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES MATIÈRES PREMIÈRES FORMANT LA BASE DES VERNIS

#### CHAPITRE PREMIER

Matières sèches. Matières semi-liquides pouvant se solidifier par dessication ou oxydation

Parne

						- 0
Généralités sur les vernis. Leur d	léfi	nit	ioi	ı.		9
Matières résineuses. Généralités.			٠	٠		15
Résines						
Aloès						19
Colophane (Arcanson. Brai sec)						19
de térébenthine						19
" de galipot						20
// d'Amérique						21
Généralités sur les résines copals						21
Copals durs. Pyrocopal						23
N Estaination la comin					10.	

	iges
Copal Madagascar	24
// Bombay	24
// Calcutta ou Zanzibar	24
Copais demi-durs	30
Copal d'Angola	32
// Sierra Leone	32
" Benguela	33
// Manille	33
Copals tendres ou dammars	33
Dammar austral	33
" des Indes, de Batavia ou dammar puti,	
dammar batu	34
// aromatique ,	34
Résine-laque	35
Laque en bâtons	35
// // grains	36
// plate ou en écailles	36
Mastic	37
Sandaraque	38
Sandaraque	39
Vernis chinois	41
Vernis chinois	42
Vernis des indiens du Pasto	43
~	
Gommes-résines	
G	, ,
Gomme-gutte	44
Oliban ou Encens. (Inde, Afrique)	45
Oléo-résines	
Copahu (Baume de), (Colombie, Brésil)	46
Elémis	47
Galinot (Garinot Barras)	47

	T.	ABL	E	DE	S M	IAT	riè.	RES	5				195
													Page
Poix de Bour													48
Térébenthine													40
//	de												49
//	au											-	5(
//	d'A												5(
//	Ve												5(
//	Chi												50
<i>"   </i>	Car												51
//	Jud	lée,	de	e la	ı M	ec	que	e (1	Заг	ıme	e d	e).	51
			I	Заи	$m\epsilon$	?s							
D (C	- 6	C:		`									<b>E</b> 0
Benjoin. (Sum												•	52 53
Sang-dragon.													54
Liquidambar Analyse des ré													54
Analyse des re	sines		٠	٠	٠	٠	•	•	٠	٠	٠	•	34
		Su	cs	lat	ici	fèr	es						
Caoutchouc.													57
Gutta-percha			٠	٠					٠	٠	٠		58
	Car	·bu	res	s d	hy	dre	gė	ne					
Asphaltes. Bitu	ımes	. Bi	itu	me	de	Jı	ıdé	e					59
Goudrons													60

#### CHAPITRE II

Liquides servant de véhicules aux matières résineuses et analogues. Alcools et dérivés

	Pages
Alcool méthylique. Méthylène. Esprit de bois.	61
// ordinaire ou vinique	62
Homologues supérieurs de l'alcool vinique	64
Acétone	65
Ether	65
Chloroforme	66
77	
Essences. Hydrocarbures et dérivés	
	0.0
Essence de lavande	66
" romarin	67
" térébenthine	67
Théorie des vernis aux gommes dures	70
Camphre. Huile de camphre.,	71
Benzine et homologues ( $C^nH^{2n-6}$ ). Pétroles d'Amé-	
rique $(C^nH^{2n} + 2)$ Naphtes de Russie $(C^nH^{2n})$ .	73
Bisulfure de carbone	74
Huiles siccatives	
Généralités sur les corps gras	75
Huiles siccatives	79
Huile de lin	82
// d'œillette	83
# de noix	84
# de ricin	84
// de troin	O-T

## DEUXIÈME PARTIE

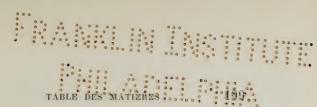
### TECHNIQUE DES VERNIS

### CHAPITRE PREMIER

### Généralités

	Pages
Classification des vernis	85
Quelles causes concourent à rendre un vernis du-	
rable ?	91
Qu'entend-t-on par siccativité des vernis?	92
Coloration naturelle des vernis	93
" artificielle " "	94
Nettoyage et lavages des résines	95
Principes généraux de fabrication des vernis. Ma-	
tériel d'usine	96
CHAPITRE II	
1 <sup>er</sup> Genre. Fabrication des vernis gras	
Généralités	98
Oxydation à froid ou à basse température des huiles siccatives. Vernis d'huiles	
Procédé par exposition simultanée à l'air et au	
soleil	99
Procédés Bincks aux sels de manganèse	100

	Pages
Procédé Liebig au sous-acétate de plomb	. 101
// Bouis à l'oléate de plomb	. 101
// Livache au plomb métallique en poud	re. 102
Oxydation ou cuisson à haute températ	
des huiles siccatives. Vernis d'huile	S
Appareil industriel de cuisson	
Cuisson sans oxydes métalliques au contact	
l'air seul	. 106
Cuisson avec litharge	. 107
" " en mélange avec d'aut	res
oxydants (Huile très s	ic-
cative)	. 109
" au peroxyde de manganèse	. 110
" au borate " "	. 110
	. 111
" aux sels de zinc	. 111
" avec divers oxydants	. 112
Vernis d'huile d'œillette et d'huile de noix .	. 112
Clarification des vernis d'huiles	. 112
Triage des gommes par nuances et par ordre	de
dureté. Lavage, cassage et broyage	. 113
Pyrogénation des gommes dures. Pyrocopa	ls.
Pyrosuccin	
Procédé H. Violette	
Dissolution des résines dures à haute tempér	·a-
ture et sous pression	. 120
Fabrication actuelle des vernis gras aux copa	als
dars	. 121
Clarification des vernis gras	. 126
Blanchiment des vernis gras	



	Pages
Formules de vernis gras pour extérieurs aux co-	
pals durs (carrosserie, devantures de magasins)	
Vernis Martin	127
Vernis gras aux copals demi durs	129
Vernis gras aux copals tendres ou dammars	131
Vernis gras au succin pour extérieurs	132
Vernis gras mixtes	133
Vernis gras noirs dits vernis du Japon (carros-	
serie). Traitement des asphaltes et des bitumes.	135
Vernis gras couleur d'or dits vernis au four	137
Vernis gras mordants à l'or ou mixtion	138
Essai pratique des vernis gras	139
CHAPITRE III	
CHAPTIRE III	
2 <sup>me</sup> Genre. Fabrication des vernis à l'essence	,
Généralités	141
Fabrication des vernis à l'essence	142
Vernis à l'essence pour tableaux	143
Vernis pour luthiers	144
Vernis translucide	146
Vernis d'intérieurs, et pour menus objets ne sup-	
· portant pas la fatigne ,	146
Vernis pour couleurs	147
Vernis aux copals durs ou au succin	148
Vernis pour reliures, cartes de géographie	148
Vernis pour instruments de physique	148
Vernis d'or à l'essence	149
Vernis aux pétroles et aux naphtes	150

#### CHAPITRE IV

## 3me Genre. Fabrication des vernis à l'alcool

	ages
Généralités	151
Fabrication des vernis à l'alcool. Appareil	157
Filtration des vernis à l'alcool	159
Vernis à métaux, serrurerie, armurerie, instru-	
ments de physique	160
Vernis d'or jaunes et rouges. Bimbeloterie, arti-	
cles de Paris	160
Vernis pour cartonnages étuis, découpures	162
Vernis pour relieurs	163
Vernis élastiques pour objets en osier, éventails,	
manches de parapluies, chaises de canne	164
Vernis pour ébénisterie, à poncer ,	164
Vernis pour objets en corne	166
Vernis noir à l'aniline pour imiter l'ébène	166
Vernis flexible au celluloïd	166
" très élastique, très adhérent	167
Vernis pour tableaux	167
Vernis pour étendre les couleurs	167
Vernis pour l'aquarelle	168
Vernis pour clichés photographiques , .	168
Vernis à l'alcool méthylique, au chloroforme, à	
l'acstone	168
Vernis colorés	169
Vernis à l'éther	171
Vernis au caoutchouc	171
Vernis à la gutta-percha	174
BIBLIOGRAPHIE	175

ST-AMAND (CHER). IMPRIMERIE DESTENAY, BUSSIÈRE FRÈRES.

### TRAITÉ DE MÉDECINE

Publié sous la direction de MM. Charcot et Bouchard, membres de l'Institut et professeurs à la Faculté de médecine de Paris, et Brissaud, professeur agrégé, par MM. Babinski, Ballet, Brault, Chantemesse, Charrin, Chauffard, Courtois-Suffit, Gilbert, Guinon, Le Gendre, Marfard, Marie, Matheur, Netter, Oetinger, André Petit, Richardière, Roger, Ruault, Thiberge, L.-H. Thomot, Fernand Widal. 6 vol. in-8. avec figures (4 vol. publiés au 1<sup>er</sup> juin 4893). Prix de ces 4 vol. 82 fr.

L'éloge de cet important ouvrage n'est plus à faire et son succès s'affirme chaque jour. Chacune des monographies que renferme cet ouvrage résumé d'une façon remarquable l'état de la science, et met au courant de ses derniers progrès. Après la description de chaque maladie, on y trouvera exposé, avec les détails souvent minutieux qu'il comporte, le traitement avec toutes les indications. Comme le fait très justement remarquer la Gazette hebdomadaire de médecine et de chirurgie cette publication rendra les services les plus signalés parce qu'elle est rédigée par des cliniciens déjà expérimentés, en mesure, par conséquent, de bien discerner ce qu'il faut retenir des traditions du passé, et ce qu'il convient d'y modifier en raison des découvertes contemporaines.

### TRAITE DE CHIRURGIE

Commencé en 1889 et terminé en 1892, cet ouvrage donne plus qu'aucun autre l'état de la chirurgie contemporaine.

## TRAITÉ DE GYNÉCOLOGIE CLINIQUE ET OPÉRATOIRE

Par S. Pozzi, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, chirurgien de l'hôpital Lourcine-Pascal. 2º édition. 1 vol. in-8, relié toile avec 500 figures dans le texte. 30 fr.

C'est un traité de gynécologie tel qu'il n'en existe pas de semblable dans la littérature médicale française. Si nous étions jusqu'ici tributaires de l'étranger, dont nous traduisions les publications, on peut dire que l'apparition du livre de M. Pozzi a changé la face des choses. Grâce à lui ce sont nos œuvres qu'on traduit aujourd'hui puisque le traité de gynécologie a déjà été traduit en 4 langues qui sont par ordre chronologique l'allemand, l'anglais, l'espagnol et l'italien.

(Gazette des hopitaux).

LIBRAIRIE G. MASSON, 120, BOULEVARD ST-GERMAIN, PARIS

